



Deep catalytic oxidation of heavy hydrocarbons representative of diesel engine over Pt/Al₂O₃

Fabrice Diehl

► To cite this version:

Fabrice Diehl. Deep catalytic oxidation of heavy hydrocarbons representative of diesel engine over Pt/Al₂O₃. Catalyse. Université Pierre et Marie Curie, 1998. Français. NNT: . tel-01160303

HAL Id: tel-01160303

<https://theses.hal.science/tel-01160303>

Submitted on 5 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE

Division Cinétique et Catalyse

Décembre 1998

Ref. IFP : 52793

Objectif : Raffinage - Pétrochimie

No de projet : J6186

No d'étude : B6186007

Niveau de confidentialité : 1

Nombre d'exemplaires : 50

OXYDATION CATALYTIQUE TOTALE DES HYDROCARBURES LOURDS SUR Pt/Al₂O₃

Fabrice DIEHL

THESE

Résumé

L'oxydation totale par l'air, sur platine supporté sur alumine, d'hydrocarbures lourds, seuls ou en mélange, représentatifs de la composition d'un gaz d'échappement de moteur Diesel a été étudiée. Plus d'une centaine de composés hydrocarbonés différents ont été oxydés totalement dans des conditions identiques. Ils présentent des températures de demi-conversion (*light-off*) comprises entre 140 et 320°C sur catalyseur 1%pds Pt / alumine de dispersion métallique égale à 80%. Les résultats montrent que l'état physique de l'hydrocarbure dans son domaine de conversion et sa nature chimique jouent un rôle prépondérant sur son oxydabilité en condition proche de la catalyse d'oxydation Diesel. Un classement de réactivité par famille d'hydrocarbures a été établi. En mélange binaire, de très forts effets d'inhibition d'hydrocarbures réfractaires, tels que le 1-méthyl-naphtalène, sur l'oxydation de CO ou d'un autre hydrocarbure ont pu être montrés. Dans certains cas des composés intermédiaires d'oxydation ont été mis en évidence par spectrométrie de masse permettant de renseigner le mécanisme d'oxydation. L'influence de la nature du catalyseur (teneur et dispersion métallique) et de son acidité a également été étudiée. Il ressort que l'activité catalytique par site (TOF) est d'autant plus élevée que la taille de particules est grande ce qui est expliqué par une plus forte activation de l'oxygène sur les grosses particules de platine. L'influence d'un dopage de l'alumine par le chlore ou le potassium sur l'oxydation d'un n-alcane ou d'un composé diaromatique est très faible voire nulle.

Mots-clefs : Oxydation totale - hydrocarbure lourd - inhibition - Diesel - pot catalytique
température de light-off - platine supporté

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
DU PÉTROLE ET DES MOTEURS

UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
(PARIS VI)

THÈSE

présentée à l'Université Pierre et Marie Curie
pour l'obtention du diplôme
de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
EN CHIMIE
Spécialité : Cinétique chimique, catalyse, combustion,
modélisation, application aux hydrocarbures
délivré en association avec
l'École Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs
par

Fabrice DIEHL

Ingénieur E.N.S.C. Lille

Sujet de la thèse :

OXYDATION CATALYTIQUE TOTALE DES HYDROCARBURES LOURDS SUR Pt/Al₂O₃

Soutenue le 9 décembre 1998 devant la Commission d'examen

Mme G. LECLERCQ

Mme V. PITCHON

M. D. DUPREZ

M. G. DJÉGA-MARIADASSOU

M. G. MABILON

Mme I. GUIBARD

Rapporteur externe

Rapporteur externe

Directeur de thèse

Examineur

Examineur

Examineur

Distributeur exclusif
Éditions Technip, 27 rue Ginoux, 75737 PARIS CEDEX 15

Ce travail de thèse a été effectué dans les laboratoires de l'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE à Rueil-Malmaison.

Que Monsieur Ph. COURTY, ancien Directeur de la Division de Recherche Cinétique et Catalyse, actuel Directeur-adjoint de l'Objectif Raffinage-Pétrochimie et son successeur Monsieur O. CLAUSE trouvent ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein de leur division.

J'adresse mes remerciements à Monsieur G. MABILON, actuel Adjoint au Directeur de la Division Cinétique et Catalyse, à l'origine et responsable de cette thèse, de m'avoir accueilli, au sein du laboratoire d'épuration catalytique. Ce travail n'aurait pu être mené à son terme sans ses conseils et son expérience. Je le remercie également de la patience et de la compréhension dont il a su faire preuve au cours de la rédaction de ce mémoire. Je suis également très reconnaissant envers Madame I. GUIBARD, co-responsable de cette thèse, pour son soutien et ses encouragements constants. Je lui suis particulièrement reconnaissant d'avoir continué à s'impliquer dans ce travail, malgré les naissances successives de Julien, Yon et Léa, et le changement de ses activités et localisation vers le Centre d'Études et de Développement Industriels de l'IFP à Solaize.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur D. DUPREZ, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir accepté d'être Directeur de cette thèse. Que ses avis éclairés, sa disponibilité et ses encouragements trouvent ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur G. DJÉGA-MARIADASSOU, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), de bien vouloir accepter de juger ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Madame G. LECLERCQ, Professeur à l'Université de Lille ainsi qu'à Madame V. PITCHON, Chargée de Recherches au CNRS à Strasbourg d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Enfin je tiens à saluer toutes celles et tous ceux, techniciens, ingénieurs ou camarades thésards qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse par leur aide, soutien ou amitié. Je remercie en particulier MM N. LETT, M. DELAGE, D. DURAND, P. VILLERET, S. REBOURS, E. TOCQUÉ, T. CHOLLEY, S. LUNATI, B. REBOURS, P. BECCAT et P. BOURGES. Un remerciement tout à fait spécial à mon ami Patrick EUZEN ainsi qu'à Slavik KASZTELAN pour la grande compréhension dont il a su faire preuve à mon égard. Enfin, mes pensées iront également à H. AJOT et A. BAYLE partis beaucoup trop tôt et qui n'auront pas eu le temps de voir aboutir ce travail.

SOMMAIRE

| | |
|------------------------------|----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
|------------------------------|----------|

| | |
|---|----------|
| PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | 4 |
|---|----------|

1^{ère} PARTIE GAZ D'ÉCHAPPEMENT ET CATALYSE D'OXYDATION DIESEL

| | |
|---|-----------|
| I. Introduction : | 8 |
| II. Caractéristiques des gaz d'échappement Diesel : | 8 |
| II.A. Formation et évolution des polluants présents dans les gaz Diesel: | |
| II.A.1. Rappels sur le moteur Diesel [1] : | 9 |
| II.A.2 Formation et évolution des polluants [24-36] : | 10 |
| III. Catalyse d'oxydation Diesel : | 17 |
| III.A. Normes réglementaires d'émission de polluants : | 17 |
| III.B Systèmes de dépollution des gaz d'échappement Diesel [37-54] | 18 |
| III.B.1. Les différentes solutions possibles : | 18 |
| III. B.2. Le catalyseur d'oxydation Diesel | 19 |
| IV. Conclusion : | 20 |

2^{ème} PARTIE OXYDATION CATALYTIQUE NON-SELECTIVE DES HYDROCARBURES PAR L'OXYGENE

| | |
|---|-----------|
| I. Introduction : | 26 |
| II. Activation de l'oxygène par les catalyseurs d'oxydation : | 26 |
| II.A. Nature de l'oxygène présent à la surface du catalyseur : | 27 |
| II.B. Oxydation totale et oxydation sélective : | 28 |

| | |
|--|-----------|
| II.C. Oxydes des métaux de transition : | 29 |
| II.C.1. Généralités : | 29 |
| II.C.2 Schéma général des réactions d'oxydation catalytique sur les oxydes : | 29 |
| II.C.3 Réactivité des oxydes de métaux de transition : | 30 |
| II.C.4 Conclusions : | 33 |
| II.D. Métaux nobles : | 33 |
| II.D.1. Généralités : | 33 |
| II.D.2. Interaction de l'oxygène avec la surface des métaux nobles : | 34 |
| II.D.3. Conclusions : | 36 |
| III. Oxydation totale des hydrocarbures : | 36 |
| III.A. Introduction : | 36 |
| III.B. Influence de la nature des hydrocarbures : | 36 |
| III.B.1 Oxydation des alcanes : | 36 |
| III.B.2 Oxydation des alcènes et diènes : | 40 |
| III.B.3 Oxydation des composés oxygénés : | 41 |
| III.B.4 Oxydation des composés aromatiques : | 42 |
| III.C. Cas des mélanges : | 44 |
| III.D. Sensibilité de l'oxydation à la structure du catalyseur : | 45 |
| IV. Conclusions : | 49 |

PARTIE B : RESULTATS - DISCUSSION **56**

CHAPITRE I : Réactivité des hydrocarbures

| | |
|---|-----------|
| I. Introduction : | 59 |
| II. Oxydation des alcanes : | 60 |
| II.A. Influence de la longueur de chaîne des n-alcanes : | 60 |
| II.B. Influence de la ramification : | 63 |

| | |
|--|------------|
| III. Oxydation des alcènes : | 69 |
| III.A. Influence de la longueur de chaîne des 1-alcènes : | 69 |
| III.B. Influence du taux de ramification : | 71 |
| III.C. Cas particulier des alcènes doubles ou diènes : | 73 |
| IV. Oxydation des composés oxygénés aliphatiques : | 74 |
| V. Oxydation des composés aromatiques : | 77 |
| V.A. Oxydation des composés monoaromatiques : | 77 |
| V.A.1. Rappels de réactivité : | 77 |
| V.A.2. Oxydation des cycloalkyl- et n-alkylbenzènes : | 78 |
| V.A.3 Oxydation des alkylbenzènes très encombrés : | 79 |
| V.A.4 Oxydation des polyméthylbenzènes : | 80 |
| V.A.5. Oxydation de dérivés oxygénés aromatiques : | 81 |
| V.B. Oxydation des composés polycycliques et polyaromatiques : | 83 |
| V.B.1. Oxydation des dérivés du naphthalène : | 83 |
| V.B.2. Oxydation d'autres composés polycycliques et /ou aromatiques : | 85 |
| V.B.3. Oxydation de dérivés oxygénés de composés polyaromatiques : | 87 |
| VI. Oxydation en température programmée d'hydrocarbures très lourds : | 89 |
| VI.A. Introduction : | 89 |
| VI.B. Résultats : | 90 |
| VI.B.1. Courbes de conversion des hydrocarbures : | 90 |
| VI.B.2. Synthèse et interprétation des résultats : | 92 |
| VI.C. Conclusions : | 101 |
| VII. Conclusion : | 102 |

CHAPITRE II : Intermédiaires et mécanismes d'oxydation

| | |
|------------------------|------------|
| I. Introduction | 109 |
|------------------------|------------|

| | |
|---|------------|
| II. Formation d'intermédiaires d'oxydation : | 109 |
| II.A. Cas des composés monoaromatiques : | 109 |
| II.A.1. Cas des n-alkyl- et polyméthyl- benzènes : | 109 |
| II.A.2. Cas des alkylbenzènes encombrés : | 113 |
| II.B. Cas des composés polycycliques : | 114 |
| II.B.1. Cas du 9,10 dihydrophénanthrène : | 114 |
| II.B.2. Cas de l'acénaphène : | 114 |
| II.B.3. Cas du fluorène : | 114 |
| II.B.4. Cas de la tétraline : | 117 |
| II.C. Interprétations : | 117 |
| II.C. Cas des alcènes : | 122 |
| II.C.1. Cas du 1-nonène : | 122 |
| II.C.2. Cas du 2,3,3 triméthyl 1-butène : | 124 |
| II.C.3. Interprétation : | 124 |
| III. Conclusions : | 126 |

CHAPITRE III : Influence de la pression partielle des réactifs - Oxydation de mélanges : Phénomènes d'inhibition

| | |
|---|------------|
| I. Introduction : | 130 |
| II. Conditions expérimentales : | 131 |
| II.A. Catalyseur utilisé : | 131 |
| II.B. Conditions opératoires : | 131 |
| III. Influence des conditions expérimentales sur la conversion de deux hydrocarbures : le n-décane et le 1 méthylnaphtalène. | 132 |
| III.A. Influence de la nature du montage : | 132 |
| III.B Influence des conditions de tests sur la courbe de conversion du 1-méthylnaphtalène : | 133 |

| | |
|--|------------|
| <i>IV. Oxydation du 1-méthyl-naphtalène :</i> | <i>135</i> |
| <i>V. Oxydation de la tétraline :</i> | <i>139</i> |
| <i>VI. Oxydation du benzène et du tertiobutylbenzène :</i> | <i>140</i> |
| <i>VII. Oxydation de mélanges binaires d'hydrocarbures :</i> | <i>144</i> |
| <i>VIII. Conclusions :</i> | <i>146</i> |

CHAPITRE IV : Influence de la dispersion et de la teneur en platine sur l'activité catalytique d'hydrocarbures lourds - Influence de l'acidité du catalyseur

| | |
|--|------------|
| <i>I. Introduction :</i> | <i>150</i> |
| <i>II. Influence de la dispersion du platine :</i> | <i>151</i> |
| II. 1. Catalyseurs et hydrocarbures étudiés : | 151 |
| II. 2. Activité catalytique : | 151 |
| <i>III. Influence de la teneur en platine :</i> | <i>155</i> |
| <i>IV Influence de l'acidité du catalyseur</i> | <i>159</i> |
| IV. 1. Introduction | 159 |
| IV.2. Résultats : | 160 |
| IV.3. Interprétation : | 161 |
| <i>V. Conclusion :</i> | <i>163</i> |

CHAPITRE V : Discussion générale **165**

PARTIE C : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS_____178

I. Introduction :_____180

II. Préparation des catalyseurs Pt / Al₂O₃ _____180

II.1. Nature des supports :_____180

II.2. Imprégnation du platine : _____180

II.3. Préparation de catalyseurs frittés ou dopés : _____181

III. Caractérisation des catalyseurs : _____182

III.1. Analyses élémentaires et texturales : _____182

III.2. Détermination de la dispersion du platine : _____183

***III.3. Détermination de l'acidité des catalyseurs et supports par thermodésorption
programmée d'ammoniac (TPD-NH₃) : _____186***

IV. Procédures et montages de tests catalytiques : _____190

IV.1. Test standard d'oxydation sur poudre : _____190

IV.1.A. Description du montage utilisé : _____190

IV.1.B. Analyses chromatographiques : _____190

IV.1.C Identification et quantification d'intermédiaires : _____192

***IV.2. Oxydation en température programmée sur mélange mécanique hydrocarbure -
catalyseur : _____192***

***IV.3. Oxydation sur monolithe de mélanges binaires d'hydrocarbures sur micro-unité
de test catalytique : _____194***

IV.3.A. Préparation du catalyseur : _____194

IV.3.B. Conditions opératoires : _____195

CONCLUSION GENERALE_____198

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Pics de pollution , journées « sans voiture », particules, pics d'ozone, pots catalytiques, « pastille verte » etc. constituent aujourd'hui des éléments incontournables de notre vocabulaire. L'intérêt croissant de la population des pays développés pour la qualité de l'environnement, le relais extraordinaire généré par les différents médias concernant les problèmes environnementaux et en particulier ceux reliés à la pollution de l'air par l'automobile contraignent pouvoirs publics, élus et monde industriel à modifier des comportements et des réglementations établies parfois depuis plusieurs décennies.

Les efforts consentis par les uns et les autres pour réduire au maximum les nuisances créées à l'environnement par la pollution automobile sont notables. Certes des solutions existent depuis quelques années comme le pot catalytique « trois-voies » pour les moteurs à allumage commandé et ont permis des baisses spectaculaires des niveaux d'émission de polluants des véhicules. La mise sur le marché européen des pots d'oxydation pour les voitures Diesel au 1^{er} janvier 1997 est également à mettre au crédit des constructeurs automobiles ... et des instances réglementaires européennes qui l'ont imposée. Les efforts de l'industrie pétrolière dans le domaine du raffinage, moins médiatiques mais pourtant colossaux sur un plan financier sont également à souligner. Cependant, la sévénisation croissante des normes de pollution ne doit pas nous faire oublier que beaucoup d'études fondamentales restent encore à faire. L'évolution des connaissances sur la toxicité des polluants est un des exemples qui permet le mieux d'illustrer que la réduction quantitative des polluants réglementés ne saurait s'avérer la seule réponse satisfaisante au problème de la pollution de l'air.

Le travail qui est présenté dans cette thèse s'inscrit en partie dans cet esprit de meilleure compréhension et d'amélioration des procédés de dépollution. En effet la nature chimique particulière des gaz d'échappement Diesel rend les procédés de leur dépollution très complexes à mettre au point. Le pot catalytique d'oxydation Diesel est certes une réponse partielle qui est aujourd'hui largement répandue, néanmoins peu d'études ont eu trait à la nature spécifique des hydrocarbures lourds présents dans le gaz d'échappement Diesel. L'objectif de cette thèse est d'apporter des réponses concernant la réactivité chimique de ces hydrocarbures en essayant de déterminer quelles sont les familles d'hydrocarbures les plus réfractaires à l'oxydation totale et tenter d'expliciter dans certains cas le mécanisme

d'oxydation de ces composés. L'influence de la nature de la phase active (platine supporté sur alumine) sur le comportement d'hydrocarbures lourds sera également abordée.

Cet ouvrage comportera trois parties. La première consistera en une mise au point bibliographique sur la nature fine des gaz d'échappement Diesel et l'oxydation catalytique totale des hydrocarbures. Une seconde partie sera divisée en cinq chapitres :

- le premier traitera de la réactivité d'un grand nombre d'hydrocarbures lourds à l'aide d'un test d'oxydation mis au point dans le cadre de la thèse. Une présentation par famille chimique sera faite. Le cas d'hydrocarbures particulièrement lourds et peu volatils sera abordé par le biais d'un test d'oxydation en température programmé de mélanges mécaniques catalyseur/hydrocarbure.

- le second chapitre montrera que des produits d'oxydation intermédiaires peuvent être formés en quantité importante dans certains cas et que des mécanismes d'oxydation peuvent en être tirés.

- le troisième chapitre mettra en évidence le rôle de la pression partielle des réactifs, le cas de l'oxydation des mélanges complexes comportant en particulier deux hydrocarbures de réactivité très différente. Des effets d'inhibition importants seront présentés.

- le quatrième chapitre traitera de l'influence de la nature du catalyseur sur l'oxydation de quelques hydrocarbures lourds représentatifs. L'influence de la dispersion et de la teneur métallique sera en particulier discutée ainsi que celle de l'acidité du catalyseur.

- le cinquième chapitre proposera une discussion sur la validité des tests réalisés dans le cadre de ce travail ainsi qu'une approche de nature prédictive du comportement de certains hydrocarbures lourds.

Une dernière partie regroupera, enfin, l'ensemble des techniques expérimentales qui ont été utilisées.

CHAPITRE I

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|--|-----------|
| I. Introduction : | 8 |
| II. Caractéristiques des gaz d'échappement Diesel : | 9 |
| II.A. Formation et évolution des polluants présents dans les gaz Diesel : | 9 |
| II.A.1. Rappels sur le moteur Diesel [1] : | 9 |
| II.A.2 Formation et évolution des polluants [24-36] : | 10 |
| III. Catalyse d'oxydation Diesel : | 17 |
| III.A. Normes réglementaires d'émission de polluants : | 17 |
| III.B. Systèmes de dépollution des gaz d'échappement Diesel [37-54] | 18 |
| III.B.1. Les différentes solutions possibles : | 18 |
| III. B.2. Le catalyseur d'oxydation Diesel | 19 |
| IV. Conclusion : | 20 |

| | |
|--|-----------|
| I. Introduction : | 26 |
| II. Activation de l'oxygène par les catalyseurs d'oxydation : | 26 |
| II.A. Nature de l'oxygène présent à la surface du catalyseur : | 27 |
| II.B. Oxydation totale et oxydation sélective : | 28 |
| II.C. Oxydes des métaux de transition : | 29 |
| II.C.1. Généralités : | 29 |
| II.C.2 Schéma général des réactions d'oxydation catalytique sur les oxydes : | 29 |
| II.C.3 Réactivité des oxydes de métaux de transition : | 30 |
| II.C.4 Conclusions : | 33 |
| II.D. Métaux nobles : | 33 |
| II.D.1. Généralités : | 33 |
| II.D.2. Interaction de l'oxygène avec la surface des métaux nobles : | 34 |
| II.D.3. Conclusions : | 36 |

| | |
|---|-----------|
| III. Oxydation totale des hydrocarbures : | 36 |
| III.A. Introduction : | 36 |
| III.B. Influence de la nature des hydrocarbures : | 36 |
| III.B.1 Oxydation des alcanes : | 36 |
| III.B.2 Oxydation des alcènes et diènes : | 40 |
| III.B.3 Oxydation des composés oxygénés : | 41 |
| III.B.4 Oxydation des composés aromatiques : | 42 |
| III.C. Cas des mélanges : | 44 |
| III.D. Sensibilité de l'oxydation à la structure du catalyseur : | 45 |
| IV. Conclusions : | 49 |

1^{ERE} PARTIE

GAZ D'ECHAPPEMENT ET CATALYSE D'OXYDATION DIESEL

I. Introduction :

L'étude de la dépollution des moteurs à combustion interne a connu un formidable essor depuis deux à trois décennies. Les travaux entrepris ont permis la mise au point de systèmes de dépollution efficaces, essentiellement catalytiques. Les constructeurs automobiles ont, en parallèle, considérablement optimisé le fonctionnement des moteurs en termes de combustion, consommation de carburant et émission de polluants. Tous ces efforts ont été menés en collaboration avec l'industrie pétrolière qui a modifié notablement ses capacités et procédés de raffinage afin de produire des carburants plus « propres » et plus adaptés aux besoins des motoristes.

Le rôle joué par les instances réglementaires (gouvernements, Communauté Européenne, etc.) a été et continue à être fondamental par le biais de mesures réglementaires et de normes d'émissions de polluants régulièrement sévériées.

Le développement du pot catalytique, l'amélioration des connaissances sur la cinétique et les mécanismes d'élimination des polluants ont permis jusqu'à aujourd'hui le respect des normes de pollution par les moteurs à allumage commandé et depuis peu par les moteurs Diesel. Néanmoins comme on le verra dans ce chapitre, il existe de grosses différences entre les les émissions du moteur à allumage commandé. Celles-ci tiennent autant au fonctionnement même de ces moteur qu'à la nature du carburant nécessaire à leur bon fonctionnement, essence ou gazole. La très grande complexité de la formulation du gazole, dont la résolution analytique, aujourd'hui encore, est loin d'être achevée a été sans aucun doute un sérieux frein au développement d'études poussées sur le comportement catalytique.

Le travail mené dans le cadre de ce mémoire est étroitement lié à l'ensemble de ces considérations puisqu'il peut trouver des applications dans le champ de la catalyse d'oxydation Diesel. Il concerne les hydrocarbures lourds que l'on rencontre dans le gaz d'échappement Diesel et leur comportement catalytique en conditions d'oxydation proches de celles rencontrées avec un gaz réel.

Il s'avère que très peu d'études de réactivité de ces hydrocarbures ont été entreprises alors que les hydrocarbures plus légers rencontrés dans un moteur à essence ont fait l'objet d'un plus grand nombre d'études, souvent exhaustives. Dans cette partie bibliographique il nous a semblé opportun d'effectuer quelques rappels sur les caractéristiques physico-chimiques des gaz d'échappement Diesel. Dans un second temps, nous ferons état des connaissances actuelles sur la catalyse d'oxydation appliquée aux échappements Diesel afin d'en montrer brièvement la complexité et les contraintes et les enjeux.

II. Caractéristiques des gaz d'échappement Diesel :

II.A. Formation et évolution des polluants présents dans les gaz Diesel :

II.A.1. Rappels sur le moteur Diesel [1] :

La spécificité du gaz d'échappement d'un moteur Diesel par rapport à celui d'un moteur à allumage commandé est très fortement liée :

- à la nature physico-chimique du gazole.
- au mode de fonctionnement du moteur Diesel.

Ainsi, dans un moteur à allumage commandé conventionnel, la montée du piston comprime un mélange essence/air dont la composition est très voisine de la stoechiométrie de combustion. Celle-ci est déclenchée en fin de compression par l'étincelle de la bougie.

Dans le moteur Diesel, seul l'air est comprimé et le gazole n'est injecté qu'en toute fin de compression. Le rapport gazole/air reste globalement très inférieur à la stoechiométrie. L'échauffement produit par la compression permet l'auto-inflammation du gazole après un certain délai dans la chambre de combustion. La combustion démarre très vivement puis se poursuit de façon moins intense jusqu'à la fin de l'injection.

La vivacité de début de combustion peut être atténuée par l'intermédiaire d'une préchambre de combustion. On parle alors de moteur Diesel à injection indirecte. Pour des problèmes d'agrément de conduite, ce type de moteur s'est fortement répandu parmi les petits moteurs Diesel automobiles. Il possède l'avantage d'être, à cylindrée égale, moins polluant qu'un moteur équivalent à injection directe. Cependant il est plus consommateur en carburant (20 à 30%). Le tableau 1 permet de comparer les caractéristiques de fonctionnement du moteur à essence à celle du moteur Diesel.

Tableau 1 : Principales différences entre moteur Diesel et moteur à essence d'après [1-2]

| | Moteur Diesel | Moteur à essence |
|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Carburant | gazole | essence |
| Taux de compression | 16-24 | 7-10 |
| Pression maxi (bar) | 80-170 | 45-80 |
| Allumage | spontané | commandé |
| Plage de richesse | 0,2-0,85 | 0,8-1,2 |
| Température maxi de l'échappement | 750 °C (650 avec turbo) | 1000 °C (850 avec turbo) |

II.A.2 Formation et évolution des polluants [24-36] :

Les émissions d'hydrocarbures et de CO par les moteurs Diesel tirent leur origine d'hétérogénéités au sein du mélange air-gazole dans la chambre de combustion. La stoechiométrie des réactions de combustion peut localement ne pas être respectée et il existe alors, au sein de la chambre, des zones localisées contenant, soit un mélange "pauvre" c.-à-d. stoechiométriquement excédentaire en oxygène (cas le plus fréquent), soit un mélange "riche" appauvri en oxygène. Ces zones "riches" sont génératrices d'imbrûlés de combustion (CO, hydrocarbures, carbone particulaire) en *très faibles quantités* mais composés de plusieurs centaines de molécules hydrocarbonées.

Par ailleurs, le craquage thermique des molécules lourdes contenues dans le gazole mène à la formation d'une quantité, faible, d'hydrocarbures très courts (méthane, éthane, éthylène, acétylène, etc.) qui ne sont pas oxydés en totalité dans la chambre de combustion et sont donc présents dans le gaz d'échappement bien qu'absents du carburant de départ.

Un phénomène de **trempe** de la combustion aux parois du cylindre peut également être responsable d'émissions d'hydrocarbures. Enfin, une petite partie du lubrifiant peut se vaporiser et passer dans le gaz d'échappement (voir Andrews *et al.* [7]).

Une des *spécificités* majeures du moteur Diesel est d'émettre des particules solides -ou suies-, voir figure 5. Leur toxicité chez l'animal est aujourd'hui reconnue et suscite de façon rémanente beaucoup de controverses depuis quelques années. Leur composition est assez complexe et fait intervenir du carbone de type graphitique, des hydrocarbures, de l'eau, des sulfates et des métaux. Dans la suite nous ne ferons référence qu'à la partie carbonée ou hydrocarbonée adsorbée puisque ce sont uniquement sur ces types de composés que peut agir le pot catalytique d'oxydation pour réduire la masse de particules émises à l'échappement.

Les autres polluants présents à l'échappement Diesel sont les oxydes de soufre et d'azote : SO₂ et NO_x. Ce dernier terme désigne généralement les oxydes NO et NO₂. L'origine du SO₂ est la combustion des molécules soufrées du gazole et de l'huile de lubrification. L'abaissement des teneurs en S du gazole à 500 ppm poids, en Europe, au 01/10/96, a permis d'abaisser fortement le niveau des émissions de dioxyde de soufre des automobiles bien qu'elles ne soient pas réglementées, le législateur ayant ainsi opté plutôt par un contrôle des émissions à la source. Il est important de noter qu'une part importante du soufre total émis par le moteur Diesel se retrouve sous forme de sulfates adsorbés sur les particules (voir figure 5)

Les oxydes d'azote tirent leur origine des températures localement très élevées dans la chambre de combustion qui sont favorables à l'oxydation de l'azote moléculaire de l'air. Leur niveau d'émission est de plus en plus sévèrement réglementé.

La figure 1 regroupe les composés émis par un moteur Diesel de véhicule léger [3-23] ainsi que leurs niveaux d'émissions extrêmes.

Il est très intéressant de remarquer que l'on retrouve une quantité d'hydrocarbures adsorbés sur les particules *du même ordre de grandeur* que celle présente sous forme gazeuse. La détermination de la quantité des hydrocarbures adsorbés sur les particules se fait par analyse de la fraction organique soluble des particules (ou SOF pour Soluble Organic Fraction). Elle correspond aux composés hydrocarbonés présents dans une particule piégée sur un filtre à 52°C selon une procédure normalisée.

La détermination de la quantité d'hydrocarbures gazeux se fait par analyse du gaz d'échappement à une température de 180°C par détecteur à ionisation de flamme (FID).

Ceci peut poser un problème de quantification dans la mesure où certains des hydrocarbures comptabilisés par le détecteur FID sont également comptés dans la SOF. En effet, lors du refroidissement du gaz d'échappement à la température de 52°C, une partie des hydrocarbures lourds volatils à 180°C se condensent sur les particules. On reviendra sur ce phénomène dans la suite.

L'analyse de la SOF ne rend donc pas strictement compte de la composition réelle de la particule dans le gaz d'échappement « chaud ». En revanche, elle permet d'avoir une très bonne approche quantitative des hydrocarbures totaux contenus dans le gaz d'échappement.

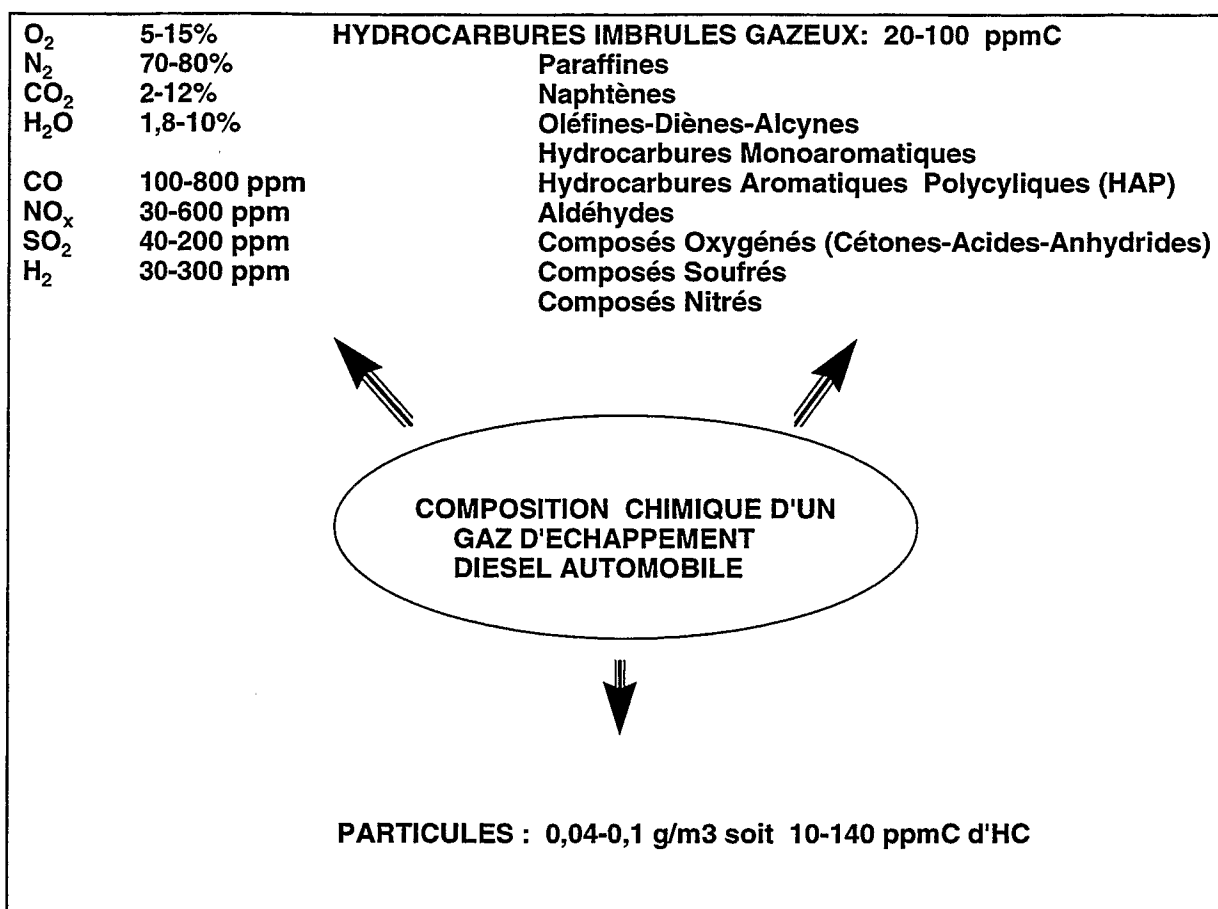


Figure 1: Composition chimique type d'un gaz d'échappement Diesel d'un véhicule léger (teneurs exprimées en volume, ppmC correspond à ppm équivalent méthane ou C1)

Il apparaît nécessaire de préciser cependant la nature chimique des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement Diesel et d'indiquer une estimation de leur concentration étant entendu qu'il existe une infinité de compositions chimiques d'un gaz Diesel donné. Cette composition dépend essentiellement de la nature du gazole et du mode de fonctionnement du moteur. La figure 2 donne un aperçu non exhaustif de la nature complexe des hydrocarbures composant un gaz d'échappement Diesel.

On constatera également que pour la grande majorité des hydrocarbures seules des données qualitatives sont reportées.

Une notion très importante à prendre en compte est l'évolution, indépendamment de la présence d'un pot catalytique, de la composition chimique du gaz d'échappement entre la chambre de combustion où il est formé et la sortie du pot d'échappement où il est rejeté dans l'air.

En effet, une fois formé dans la chambre de combustion, le gaz de combustion subit deux types d'évolution. La première est une post-oxydation des hydrocarbures imbrûlés par l'oxygène présent en excès qui se poursuit essentiellement dans les premiers centimètres (dans le cas du moteur Diesel) de la ligne d'échappement là où le gaz est le plus chaud. Le deuxième type d'évolution est lié à la décroissance progressive de la température du gaz d'échappement tout au long

de son parcours au sein de la ligne d'échappement. Cette diminution de température est de l'ordre de quelques dizaines de °C/m pour un moteur Diesel (voir figure 3).

Ainsi, on peut penser que, si, au sein de la chambre de combustion, les composés du gaz de combustion se trouvent à l'état complètement gazeux (à l'exclusion du carbone particulaire formé), on peut assister, dès que ce gaz arrive au voisinage du collecteur d'échappement, à une condensation des hydrocarbures les plus lourds sous forme de fines gouttelettes liquides. Un peu plus loin dans la ligne d'échappement, des hydrocarbures moins lourds peuvent à leur tour subir ce phénomène et ainsi de suite jusqu'à l'extrémité de la ligne d'échappement (ou au niveau de l'entrée du pot catalytique s'il existe). Parallèlement, l'existence dans le gaz, d'un grand nombre de particules carbonées microscopiques de très haute surface spécifique (500-800 m²/g) et de très petite taille (0,01 à 0,08 µm), permet également à ces hydrocarbures lourds de se condenser directement sur ces particules (voir figure 5).

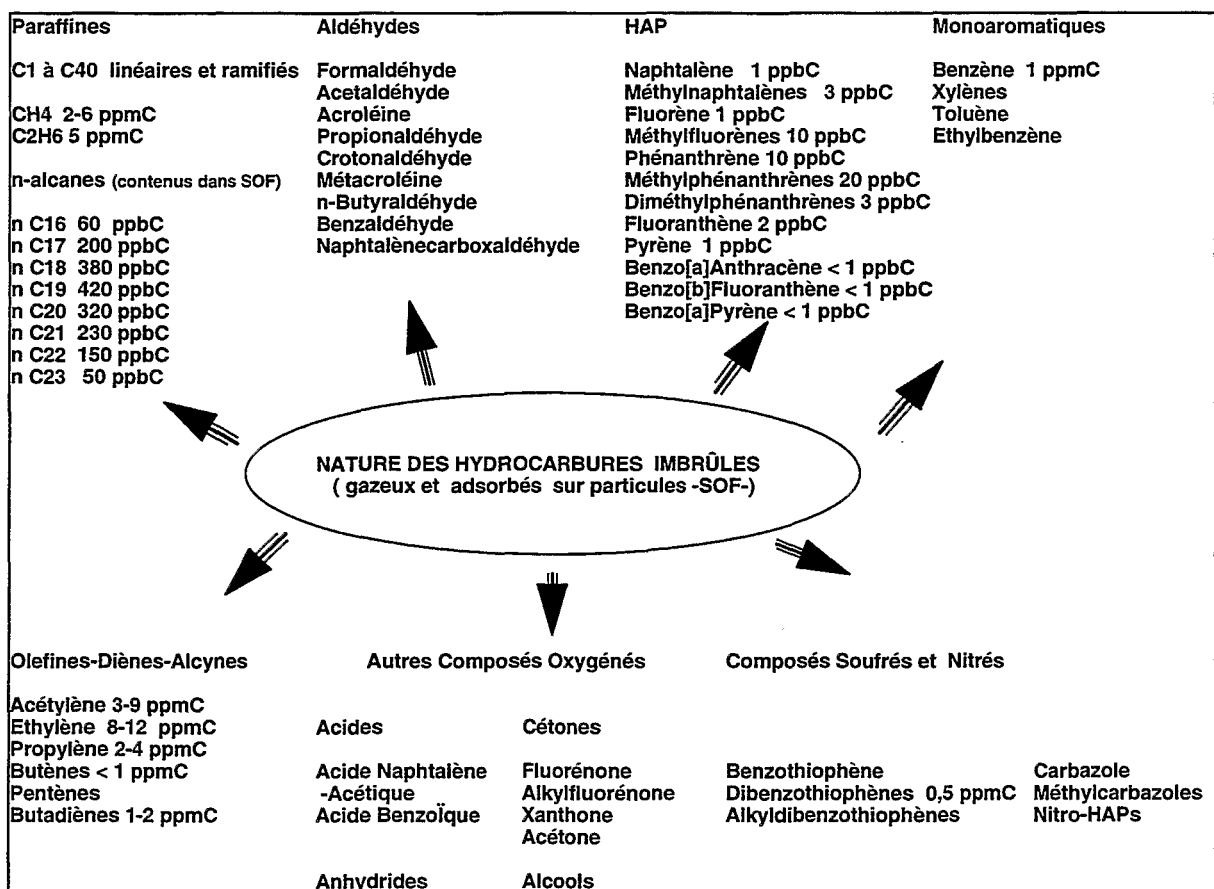


Figure 2 : Nature chimique des hydrocarbures gazeux et adsorbés présents à l'échappement Diesel (teneurs en exprimées en volume).

La figure 3 présente le profil de température moyen d'un gaz Diesel le long de la ligne d'échappement. Elle est obtenue par extrapolation de données de cartographie moteur. Les plus hautes températures (> 650 °C) atteintes correspondent à un moteur développant une puissance de

30 à 50 kW alors que les températures les plus basses ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) correspondent à un moteur développant moins de 5 kW. En conditions normales de fonctionnement on peut estimer que la température du gaz est comprise entre 200 et 600°C (zone hachurée).

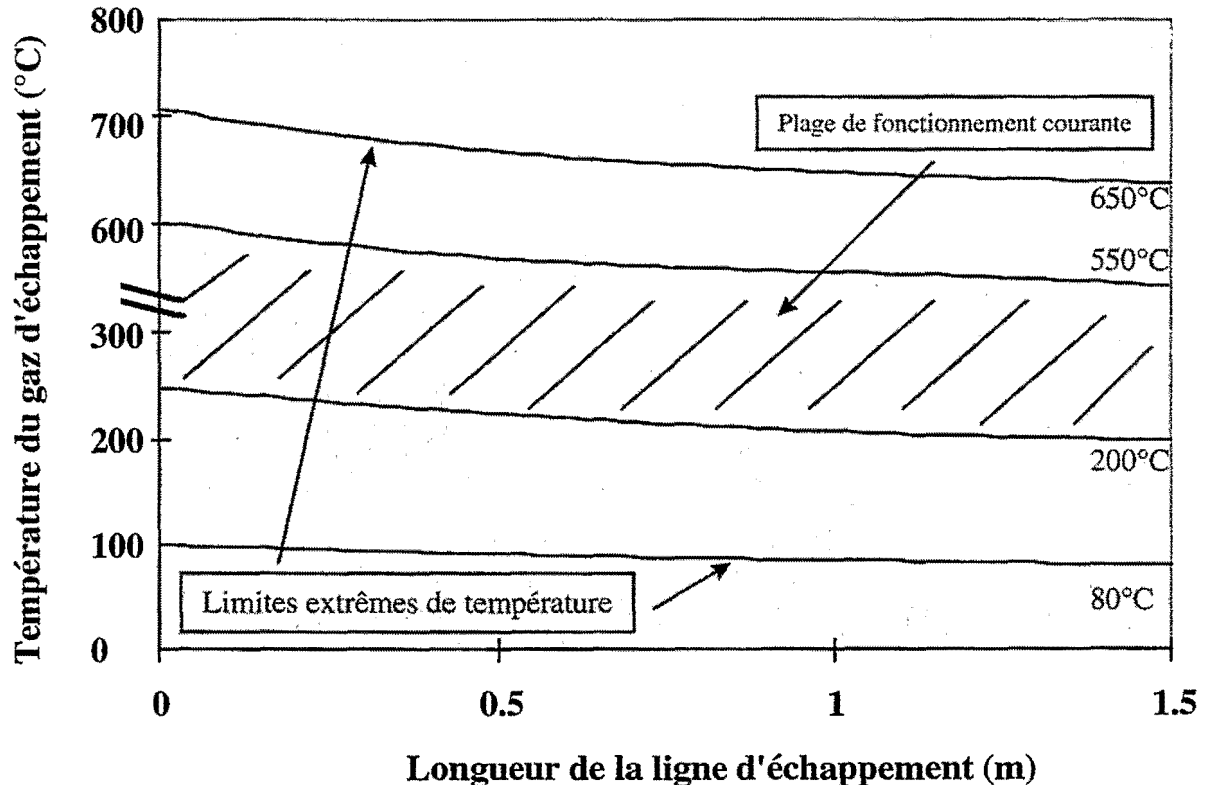


Figure 3 : Profils des température extrêmes d'un gaz d'échappement Diesel de véhicule léger en fonction de la longueur de la ligne d'échappement.

A partir des figures 2 et 3, il est possible de se faire une idée de la nature physique des hydrocarbures (solide-liquide-gazeuse) présents dans le gaz d'échappement. En effet connaissant les points de fusion et d'ébullition de certains des hydrocarbures mentionnés dans la figure 2 et en utilisant l'équation d'Antoine qui relie le logarithme de la pression partielle de l'hydrocarbure à la température ($\log P = a - b/(T+c)$, T étant la température, P la pression de vapeur et a , b , c des constantes caractéristiques de la substance, dans une gamme de température donnée), il est possible d'estimer l'état physique majoritaire ou le plus probable sous lequel se trouve un hydrocarbure en tout point de la ligne d'échappement.

Sur la figure 4 sont indiquées différentes zones de températures numérotées de 1 à 9 qui correspondent chacune à un état physique des composés du gaz d'échappement différent.

En appliquant la loi d'Antoine (les coefficients caractéristiques de chaque hydrocarbure sont obtenus à partir des deux sources suivantes : Boublik T., Fried V. et Hala E. in « The vapour pressure of pure substances », 1984, Amsterdam, Elsevier et Stephenson R.M. and Malanowski S. in « Handbook of the thermodynamics of organic compounds », 1987, New York, Elsevier) on a

déterminé l'état physique majoritaire, dans chacune de ces zones, de différents hydrocarbures représentatifs d'un gaz Diesel tels que les n-alcanes de 10 à 18 atomes de carbone (appelés n-C₁₀ à n-C₁₈ par la suite) et les composés polycycliques suivants : décaline, tétraline, naphthalène, 1-méthyl-naphthalène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, fluoranthène, pyrène. On fait l'hypothèse que l'on est à l'équilibre thermodynamique lorsqu'on applique la loi d'Antoine et l'on ne tient pas compte de l'adsorption éventuelle d'une partie des hydrocarbures sur les particules présentes dans le gaz. Un hydrocarbure est considéré comme étant gazeux si sa tension de vapeur est au moins égale à la moitié de la pression atmosphérique standard.

Zones 1, 2 et 3 : la température est toujours supérieure ou égale à 550°C, l'ensemble de ces hydrocarbures est gazeux.

Zone 4 : la température est de 350°C, les n-alcanes sont gazeux, les composés polycycliques sont gazeux, mais les plus lourds, pyrène et fluoranthène commencent à former des gouttelettes de liquide.

Zone 5 : la température est de 300°C, les n-alcanes sont gazeux, le pyrène et le fluoranthène sont majoritairement liquides, le phénanthrène commence à former des gouttelettes de liquide, les autres composés polycycliques sont gazeux.

Zone 6 : la température est de 250°C, les n-alcanes n-C₁₀ à n-C₁₄ sont gazeux, n-C₁₅ et n-C₁₆ commencent à former des gouttelettes, n-C₁₇ et n-C₁₈ sont majoritairement liquides. Le pyrène, le fluoranthène et le phénanthrène sont majoritairement liquides, l'acénaphthène commence à former des gouttelettes de liquide, les autres composés sont gazeux.

Zone 7 : la température est de 200°C, les n-alcanes de n-C₁₀ à n-C₁₁ sont gazeux, n-C₁₂ et n-C₁₃ commencent à former des gouttelettes de liquide, les alcanes plus lourds sont majoritairement liquides. La décaline est gazeuse. Le naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène et la tétraline commencent à former des gouttelettes, les autres composés polycycliques sont majoritairement liquides.

Zone 8 : la température est de 100°C, les n-alcanes sont très majoritairement liquides, les composés polycycliques sont également liquides. Le pyrène pourrait commencer à cristalliser si l'on était à l'équilibre (Pf = 150°C), ainsi que le fluorène (Pf = 115°C), et le fluoranthène (Pf = 108°C).

Zone 9 : la température est de 80°C, tous les alcanes sont liquides, les composés polycycliques à l'exception de la tétraline, de la décaline et du 1-méthyl-naphthalène sont à une température inférieure ou égale à leur point de fusion.

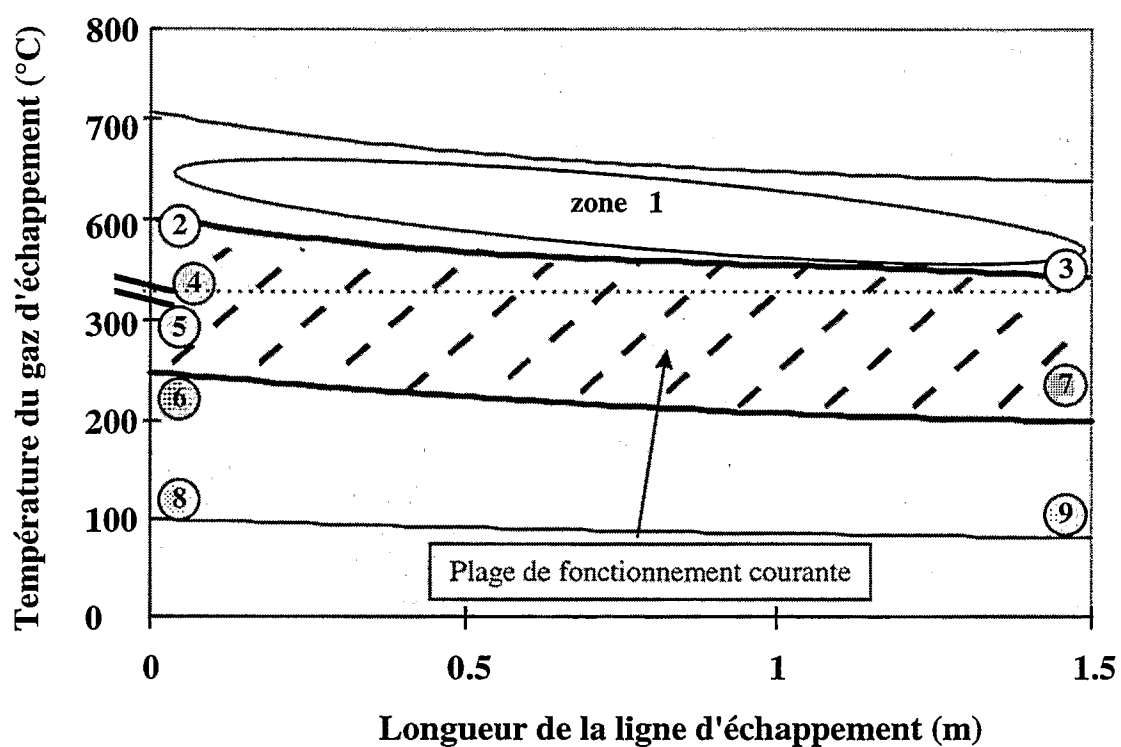


Figure 4 : Domaines de températures représentatifs d'un gaz d'échappement Diesel.

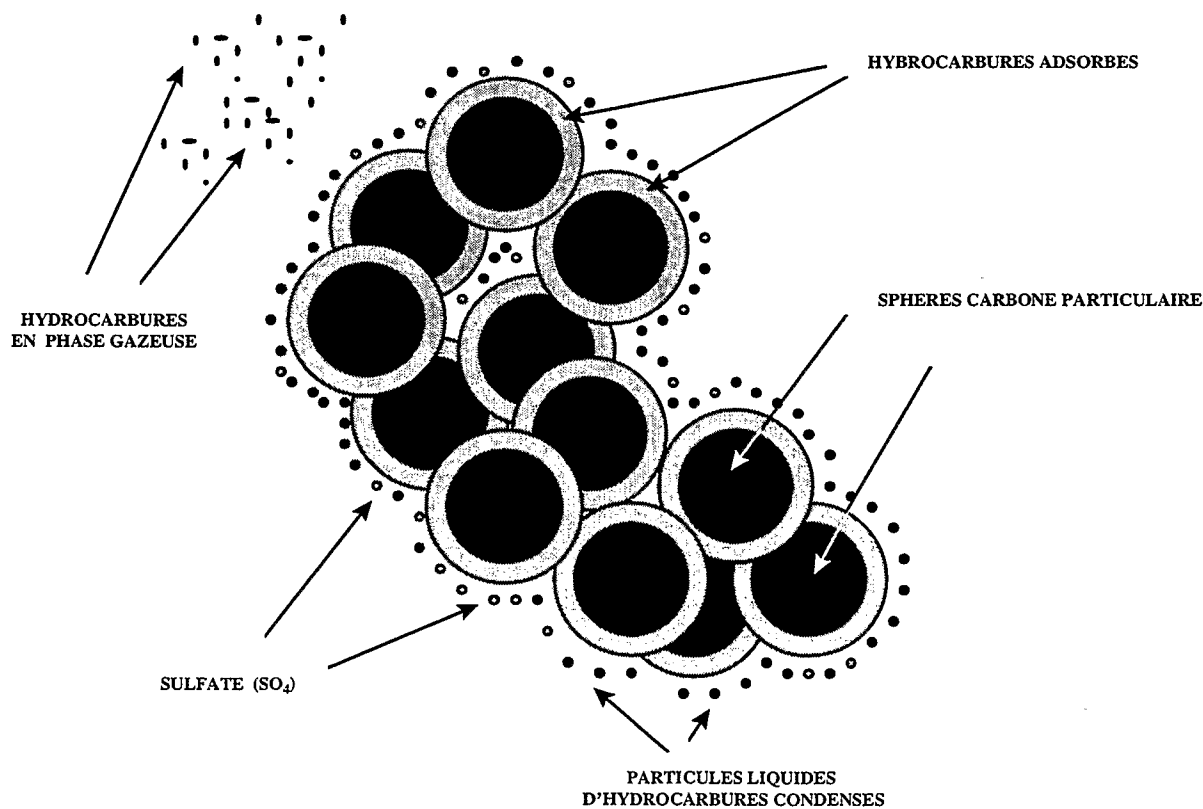


Figure 5 : Représentation schématique des hydrocarbures gazeux et des particules Diesel d'un gaz d'échappement d'après [56].

Ces calculs bien qu'approximatifs mettent en lumière la nature particulièrement complexe de la physico-chimie des hydrocarbures d'un gaz Diesel. Ils permettent cependant de montrer que contrairement au gaz d'échappement d'un moteur à allumage commandé, les composés qui seront « vus » par le catalyseur du pot d'oxydation Diesel ont des propriétés physiques très différentes. Elles vont être à l'origine de modes d'interaction spécifiques avec le catalyseur qui justifieront une formulation différente de la phase catalytique. C'est l'objet du paragraphe III suivant.

III. Catalyse d'oxydation Diesel :

III.A. Normes réglementaires d'émission de polluants :

Il existe un nombre important de contraintes d'émission de polluants imposés aux constructeurs automobiles. Ces limites dépendent des volontés gouvernementales des états ou communautés d'états concernés et sont très variables d'un pays à l'autre ce qui complique la tâche des constructeurs automobiles. A l'échelle européenne, la CEE s'inspire généralement avec quelques années de décalage des normes très sévères imposées par l'état de Californie.

Les normes européennes sont révisées tous les quatre ou cinq ans. Elles concernent trois catégories de polluants :

- le monoxyde de carbone CO.
- les hydrocarbures imbrûlés et les oxydes d'azote.
- les particules.

Les limites d'émission pour un véhicule léger sont exprimées en g/km. Leur détermination se fait en utilisant un mode de fonctionnement du moteur en cycle routier normalisé de plusieurs kilomètres. Entre 1975 et 1995 le niveau d'émission des polluants a été divisé par dix ou plus selon le polluant.

La figure 6 montre clairement l'évolution du niveau des émissions de polluants suite à l'instauration des normes européennes Euro depuis 1992 ainsi que celles attendues à l'horizon 2000 et 2005 pour les moteurs Diesel à injection indirecte de véhicules légers, d'après [55]. A partir de 1996, il a été décidé de prendre en compte la totalité des émissions du cycle routier normalisé. Auparavant, les 40 premières secondes n'étaient pas comptabilisées (temps d'échauffement du catalyseur).

Il apparaît clairement que l'accent est maintenu sur la réduction des oxydes d'azote (qui représentent environ 80% des émissions HC + NOx) et renforcé sur la diminution de l'émission des particules.

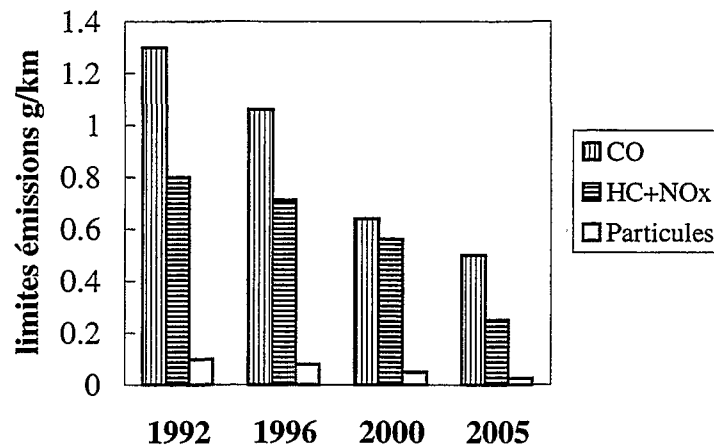


Figure 6 : Evolution des limites d'émissions de polluants actuelles et futures suite à l'instauration des normes européennes Euro depuis 1992 .

III.B Systèmes de dépollution des gaz d'échappement Diesel [37-54]

III.B.1. Les différentes solutions possibles :

Les catalyseurs d'oxydation sont actuellement les systèmes de dépollution les moins chers donc les plus répandus pour limiter les émissions du moteur Diesel. Ils sont capables de transformer le CO et les hydrocarbures en produits d'oxydation totale mais ne réduisent les oxydes d'azote en N_2 qu'avec de très faibles conversions et seulement dans des fenêtres étroites de température et de rapport air/gazole. Par ailleurs ils ont une efficacité de réduction des quantités de particules émises assez moyenne (30-70%).

Les pièges à particules n'ont jusqu'à présent pas été nécessaires pour permettre aux moteurs Diesel récents de respecter les normes antipollution. Leur utilisation se limite à l'équipement d'autobus urbains uniquement dans certaines villes pilotes (Athènes, Copenhague, etc.). Le problème de leur utilisation n'est pas lié à leur capacité de rétention mais à l'élimination des suies qui au bout d'un certain temps forment un bouchon créant une perte de charge excessive dans la ligne d'échappement. Ainsi, différents systèmes de combustion thermique (brûleur) ou catalytique (par ajout de promoteur de combustion soit dans le carburant soit directement sur le filtre) de ces suies ont été imaginés. Malheureusement, outre leur coût élevé, ils se heurtent à de gros problèmes de maîtrise des conditions de combustion qui peuvent générer des problèmes de choc thermique et donc détériorer rapidement ces systèmes.

D'autres améliorations en sus du catalyseur d'oxydation sont de plus en plus envisagées. On peut citer les catalyseurs DeNOx spécifiques (mais la formule "miracle" reste à découvrir), les absorbants de NOx, les pièges à particules auto-régénérants.

III. B.2. Le catalyseur d'oxydation Diesel

Le catalyseur d'oxydation Diesel est très similaire au catalyseur de type trois-voies mais on ne lui demande pas de réaliser la réaction de réduction des oxydes d'azote. La présence de rhodium, très coûteux, n'est donc pas nécessaire dans sa formulation. Parallèlement il n'est pas souhaitable que le catalyseur oxyde SO_2 en trioxyde de soufre. Ce dernier peut en effet réagir avec l'eau de combustion pour former de l'acide sulfurique que l'on retrouve ensuite sous la forme de sulfates adsorbés sur les particules ce qui en augmente la masse poids donc rend plus difficile le respect des normes antipollution.

Sa phase active est généralement composée de platine (plus rarement de palladium) déposé sur un support (appelé "wash-coat") et qui est en général une formulation complexe à base d'alumine et de dopants, très protégée par les fabricants. Un des objectifs majeurs de cette formulation est de limiter fortement l'adsorption d'oxydes de soufre lors des phases froides de fonctionnement du catalyseur.

Le wash-coat est enduit dans la majeure partie des cas sur un support céramique de type monolithe composé de cordiérite à structure en nid d'abeille. Cette géométrie particulière permet au gaz d'échappement d'être en contact avec la phase active en s'assurant d'un écoulement optimum du fluide gazeux. Le fabricant choisit généralement un volume de monolithe correspondant à 1,3 ou 1,4 fois la cylindrée du véhicule. Devant la sévérité croissante des contraintes environnementales, ce facteur est lui aussi en augmentation.

Différents paramètres peuvent affecter le fonctionnement du catalyseur d'oxydation. Ils ont été résumés par Lox et al. [37]. Ces paramètres peuvent être interdépendants

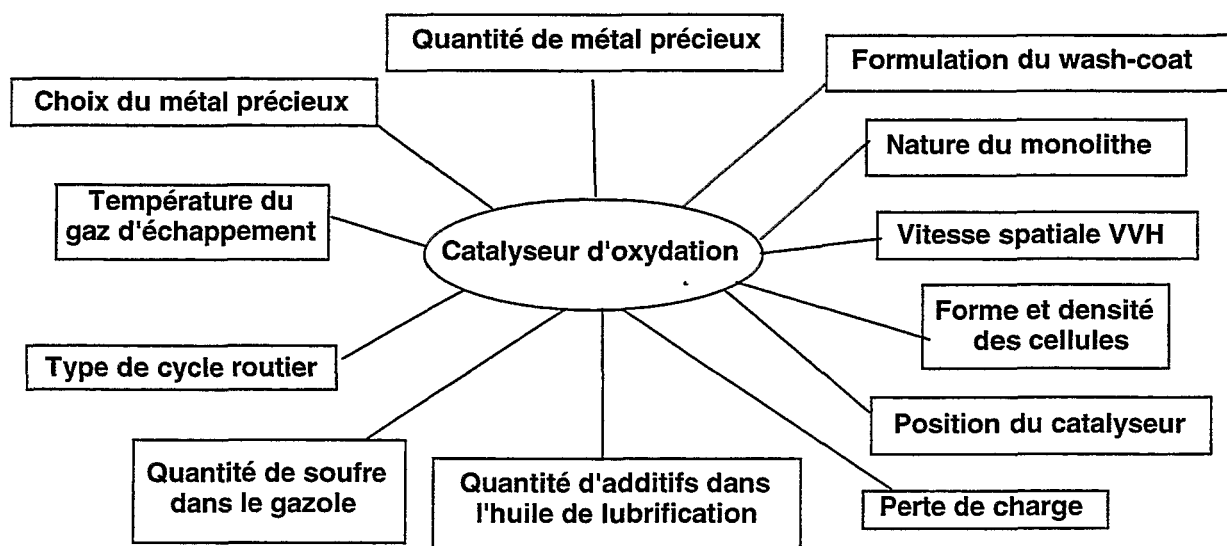


Figure 7 : Paramètres pouvant affecter le fonctionnement du catalyseur d'oxydation [37]

Les efforts d'amélioration et de réduction des coûts portent essentiellement sur :

- la quantité de métal précieux
- le type de métal précieux
- la formulation du wash-coat

IV. Conclusion :

Le sujet de cette thèse porte sur l'étude du comportement, en condition d'oxydation catalytique Diesel, des hydrocarbures lourds contenus dans les gaz d'échappement Diesel.

Ce chapitre a mis en évidence la complexité de la formulation d'un tel gaz de combustion. Il a particulièrement mis en évidence les propriétés physico-chimiques très variables des hydrocarbures qu'il renferme. Un des axes majeurs de l'amélioration des catalyseurs Diesel passe par une amélioration de la connaissance du comportement des hydrocarbures représentatifs du gaz d'échappement Diesel. Jusqu'à aujourd'hui, l'étude du comportement de gaz sur micro-unité de test catalytique se fait à l'aide d'hydrocarbures très légers tels que le propane ou l'éthylène, qui se révèlent d'utilisation très pratique. Malheureusement, ces hydrocarbures ne permettent pas de rendre compte des propriétés physico-chimiques des hydrocarbures plus lourds.

La nécessité d'agir plus fortement dans les années futures sur la diminution des émissions d'hydrocarbures afin d'en réduire la toxicité globale (propriétés cancérigènes de certains hydrocarbures aromatiques polycycliques) ou les nuisances olfactives (présence d'aldéhydes, de cétones, etc.) imposent de connaître dans le détail le comportement d'un grand nombre d'hydrocarbures lourds en condition d'oxydation. L'influence de la température semble être un des facteurs qui apparaît comme l'un des plus intéressants à connaître afin d'améliorer et de mieux ajuster le positionnement du pot catalytique dans la ligne d'échappement. L'interaction des molécules d'hydrocarbures lourds avec la nature de la phase active ou avec le support du catalyseur semble également être une question qui doit être approfondie. Cette thèse tentera d'apporter des éléments de réponses aux interrogations qui demeurent sur le comportement catalytique des hydrocarbures lourds en condition proche de la dépollution des moteurs Diesel.

Références bibliographiques 1^{ère} Partie

- 1 Degobert P., « Automobile et pollution », Eds Technip, (1992).
Des Courtils N., Durand D., Mabilon G. et Prigent M., *Sci. Tot. Environ.*, **134**, (1993), p. 295
- 2 Neeft J.P.A., Makkee M. and Moulijn J.A., *Fuel Process. Technol.*, **47**, (1996), p.1.

Hydrocarbures dans les gaz d'échappement Diesel :

- 3 Rhead M.M. and Pemberton R.D., *Energy & Fuels*, **10**, (1996), p. 837.
- 4 Lipkea W.H., Johnson J.H. and Vuk C.T., *SAE Paper* n° 780108, (1978).
- 5 Abbass M.K., Williams P.T., Andrews G.E. and Bartle K.D., *SAE Paper* n° 872085, (1987).
- 6 Abbass M.K., Andrews G.E., Williams P.T., Bartle K.D., Davies I.L. and Tanui L.K., *SAE Paper* n° 880345, (1988).
- 7 Williams P.T., Andrews G.E. and Bartle K.D., *SAE Paper* n° 872084, (1987).
- 8 Abbass M.K., Williams P.T., Andrews G.E. and Bartle K.D., *SAE Paper* n° 892079, (1989).
- 9 Funkenbusch E.F., Leddy D.G. and Johnson J.H., *SAE Paper* n° 790418, (1979).
- 10 Williams R.L. and Swarin S.J., *SAE Paper* n° 790419, (1979).
- 11 Bricklemeyer B.A. and Spindt R.S., *SAE Paper* n° 780115, (1978).
- 12 Lach G. and Wincler J., *SAE Paper* n° 881763, (1988).
- 13 Dorie L.D., Bagley S.T., Woon P.V., Leddy D.G., Johnson J.H., Wiczynski P.D. and Lu J., *SAE Paper* n° 870254, (1987).
- 14 Abbass, M.K., Andrews G.E., Asadi-Aghdam H.R., Lalah J.O., Williams P.T., Bartle K.D., Davies I.L. and Tanui L.K., *SAE Paper* n° 890827, (1987).
- 15 Andrews G.E., Iheozor-Ejiofor I.E., Pang S.W. and Oeapipatanakul S., *I. Mech. E. Paper* C73/83, (1983), p. 63.

- 16 Mayer W.J., Lechman D.C. and Hilden D.L., *SAE Paper* n° 800256, (1980).
- 17 Williams P.T., Bartle K.D. and Andrews G.E., in *IXth Int. Symp. on PAH*, Batelle, (1986), p. 1011.
- 18 Murayama T., Miyamoto N., Chikahisa T., and Yamane K., *SAE Paper* n° 861232, (1986).
- 19 Williams P.T., Abbass M.K. and Andrews G.E., *Comb. & Flame*, **75**, (1989); p. 1.
- 20 Williams P.T., Bartle K.D. and Andrews G.E., *Fuel*, **65**, (1986), p. 1150.
- 21 Abbass M.K., Andrews G.E., Williams P.T. and Bartle K.D., *SAE Paper* n° 890789, (1989).
- 22 Matsui Y. and Sugihira K., *SAE Paper* n° 871613, (1987).
- 23 Collier A.R., Rhead M.M., Trier C.J. and Bell M.A., *Fuel*, **74**, (1995), p. 362.

Formation et caractéristiques des suies Diesel :

- 24 Luo L., Pipho M.J., Ambs J.L. and Kittelson D.B., *SAE Paper* n° 890580, (1989).
- 25 Fujiwara Y., Tosaka S. and Murayama T., *SAE Paper* n° 901579, (1990).
- 26 Kishi Y., Tohno H. and Ara M., *SAE Paper* n° 920687, (1992).
- 27 Mehta P.S., Gupta A.K. and Gupta C.P., *SAE Paper* n° 881251, (1988).
- 28 Barbella R., Bertoli C., Ciajolo A., D'Anna A. and Masi S., *SAE Paper* n° 890437, (1989).
- 29 Smedley J.M., Williams A. and Bartle K.D., *Comb. & Flame*, **91**, (1992), p. 71.

Influence de la nature du gazole sur les émissions, adéquation carburant-émissions :

- 30 Seizinger D.E., Marshall W.F. and Brooks A.L., *SAE Paper* n° 850546, (1985).
- 31 Knuth H.W. and Garthe H., *SAE Paper* n° 881173, (1988).
- 32 Tosaka S., Fujiwara Y. and Murayama T., *SAE Paper* n° 891881, (1989).
- 33 Flanigan C.T., Litzinger T.A. and Graves R.L., *SAE Paper* n° 892130, (1989).
- 34 Sienicki E.J., Jass R.E., Slodowske W.J., McCarthy C.I. and Krodel A.L., *SAE Paper* n° 902172, (1990).
- 35 Barbella R., Ciajolo A. D'Anna A. and Bertoli C., *Comb. & Flame*, **77**, (1989), p. 267.
- 36 Leduc P., Résultats IFP non publiés, (1995).

Catalyse d'oxydation des gaz et particules Diesel :

- 37 Zelenka P., Ostgathe K. and Lox E., *SAE Paper* n° 902111, (1990).
- 38 Brear F., Fredholm S.T.G. and Andersson E.S., *SAE Paper* n° 920367, (1992).
- 39 Barris M.A., *SAE Paper* n° 920369, (1992).
- 40 Abbass M.K., Andrews G.E., Kennion S.J., Williams P.T. and Bartle K.D., *SAE Paper* n° 910487, (1991).
- 41 Rim J.J., *SAE Paper* n° 910335, (1991).
- 42 Wei J., *Adv. Catal*, vol.24, (1975), p. 57
- 43 Andrews G.E., Iheozor-Ejiofor and Pang S.W., *SAE Paper* n° 870251, (1987).

- 44 Walsh M.P. and Bradow R., *SAE Paper* n° 910130, (1991).
- 45 Arai M., *SAE Paper* n° 910328, (1991).
- 46 Goldenberg E., Prigent M. and Caillod J., *Rev. Inst. Fr. Pet.*, 38(6), (1983).
- 47 Cooper B.J. and Roth S.A., *Plat. Met. Rev.*, 35(4), (1991).
- 48 Öser P. and Völker H., *SAE Paper* n° 872096, (1987).
- 49 Williamson W.B., Summers J.C. and Skowron J.F., *SAE Paper* n° 880103, (1988).
- 50 Porter B.C., Doyle D.M., Faulkner S.A., Lambert P., Needham, Andersson S.E., Fredholm S. and Frestad A., *SAE Paper* n° 910604, (1991).
- 51 Gulati S.T., Summers, J.C., Linden D.G. and White J.J., *SAE Paper* n° 890796, (1989).
- 52 Horiuchi M., Saito K. and Ichihara S., *SAE Paper* n° 910605, (1991).
- 53 Gratz L.D., Bagley S.T., King K.S., Baumgard K.J., Leddy D.G and Johnson J.H., *SAE Paper* n° 910609, (1991).
- 54 Widdershoven J., Pischinger F., Lepperhoff G., Schick K.P., Strutz J. and Stahlhut S., *SAE Paper* n° 860013, (1986).
- 55 Prigent M., *Bull. Soc. Chim. Bel.*, 105(2-3), (1996).
- 56 Johnson H.J., Bagley S.T., Gratz L.D. and Leddy D.G., *SAE Paper* n° 940233, (1994).

2^{EME} PARTIE

OXYDATION CATALYTIQUE NON-SELECTIVE DES HYDROCARBURES PAR L'OXYGENE

I. Introduction :

Dans le cadre des études théoriques menées afin d'explicitier les mécanismes d'oxydation totale des hydrocarbures, l'examen de la littérature montre que l'accent a été surtout porté sur les hydrocarbures les plus légers (en général de un à quatre atomes de carbone). D'autre part, les résultats les plus nombreux concernant la catalyse d'oxydation en général ont été obtenus avec les oxydes de métaux de transition, principalement en raison du grand nombre de procédés d'oxydation sélective des hydrocarbures ayant atteint un stade industriel (synthèse des anhydrides maléiques et phtaliques etc.). La haute réactivité des métaux nobles utilisés en oxydation totale et leur très faible sélectivité en produits d'oxydation partielle expliquent en partie le faible nombre de publications apportant des informations sur les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures.

Une des fonctions essentielles d'un catalyseur d'oxydation est l'activation de l'oxygène et celle de l'hydrocarbure. La différence principale de comportement entre les catalyseurs à base de métaux nobles et d'oxydes de métaux de transition est due en grande partie à leur capacité très différente d'activer les hydrocarbures et surtout l'oxygène. Il apparaît donc nécessaire de faire le point dans un premier temps sur les connaissances des modes d'adsorption de l'oxygène sur ces deux grands types de catalyseurs puis dans un second temps de faire une synthèse des résultats de la littérature sur l'activation et la réactivité des hydrocarbures sur ces mêmes catalyseurs.

II.Activation de l'oxygène par les catalyseurs d'oxydation :

D'un point de vue thermodynamique, la plupart des éléments, et un grand nombre de composés chimiques dont la presque totalité des substances organiques, ne restent pas inertes en présence d'oxygène. Certains réagissent spontanément à la température ambiante ou aux faibles températures. Cependant, la valeur élevée de l'énergie de liaison dans la molécule d'oxygène (119 kcal/mol, [12]) est une des raisons qui explique que l'énergie d'activation des réactions d'oxydation non catalysées est élevée et qu'aux températures moyennes (200-400°C) un catalyseur doit être utilisé [1, p.43].

En règle générale, l'activation de l'oxygène se traduit par l'adsorption et/ou son incorporation au sein du réseau cristallin de l'oxyde composant le catalyseur. Il est donc nécessaire de connaître le comportement et les propriétés de l'oxygène adsorbé à la surface du catalyseur.

II.A. Nature de l'oxygène présent à la surface du catalyseur :

Che et Tench [2-3] ont recensé et étudié les espèces oxygénées à la surface des oxydes et ont mis en évidence l'existence d'un grand nombre d'espèces de l'oxygène mono-, di, ou polynucléaires de nature iono-radicalaire.

Le tableau 2 classe les espèces rencontrées, en surface, en fonction du nombre de noyau d'atomes d'oxygène.

Tableau 2 : Différentes espèces d'oxygène présentes en surface d'un catalyseur.

1. Espèces mononucléaires

- ion O^-
- (agrégats d'ions O^- sous forme dimère et trimère)^a
- ion O_{LC}^{2-} de surface et faiblement coordonné (*low coordination*)
- atome d'oxygène lié par deux liaisons (espèces oxométallates $>M=O$)

2. Espèces dinucléaires

- molécules d'oxygène liées réversiblement
- ion O_2^- superoxyde
- ion O_2^{2-} peroxyde
- (ion O_2^{3-})
- (ion O_2^+)

3. Espèces polynucléaires

- ion O_3^- ozonyde
 - (ion O_4^-)
-

^a Les espèces figurant entre parenthèses sont les moins fréquemment rencontrées.

D'un point de vue thermodynamique, la formation de O_2^- , à partir de l'oxygène moléculaire, est la seule à être favorisée [2] mais la présence couramment observée de O_2^{2-} , O^- et O^{2-} , en phase adsorbée, semble indiquer que ces espèces sont bien issues de l'interaction de l'oxygène moléculaire avec la surface d'un oxyde par l'intermédiaire d'un mécanisme appelé par certains auteurs, *mécanisme d'activation primaire de l'oxygène* [4], voir figure 8.

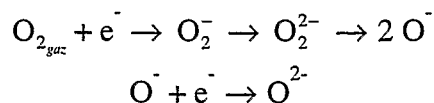


Figure 8 : Principales étapes élémentaires de l'activation de l'oxygène

Ces quatre espèces formées, O_2^- , O_2^{2-} , O^- et O^{2-} , bien qu'instables en phase gaz, sont stabilisées par le potentiel de Madelung (interactions de nature électrostatique) à l'état adsorbé ou incorporé au sein du réseau de la phase oxyde. Ceci est particulièrement vrai pour O^{2-} , qui, selon certains auteurs [5], serait une espèce particulièrement peu stable même à l'état adsorbé. En revanche, cette espèce est bien stabilisée au sein du réseau cristallin de la phase oxyde. L'incorporation de l'oxygène au sein de ce dernier pourrait s'effectuer selon la figure 9.

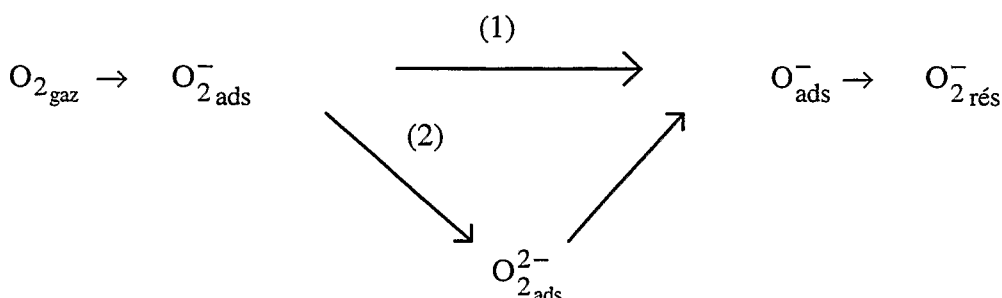


Figure 9 : Schéma récapitulatif d'activation de l'oxygène

Le chemin (2) est énergétiquement défavorisé donc moins probable que la transformation directe : $\text{O}_{2_{\text{ads}}}^- \rightarrow \text{O}_{\text{ads}}^-$.

Il ressort que les espèces oxygénées les plus susceptibles d'intervenir dans les mécanismes catalytiques d'oxydation sont O^- (qui est une espèce de surface) et O^{2-} (qui est une espèce stabilisée dans le réseau de l'oxyde). Ces deux espèces se distinguent nettement par leur réactivité propre, O^- étant une espèce électrophile alors que O^{2-} est une espèce nucléophile. Il est généralement admis que les espèces électrophiles sont les espèces actives en oxydation totale alors que les espèces nucléophiles (O^{2-} de réseau ou adsorbé) sont plutôt actives en oxydation ménagée.

II.B. Oxydation totale et oxydation sélective :

Le lien reliant la catalyse d'oxydation totale à la catalyse d'oxydation sélective est relativement étroit, spécialement en ce qui concerne les catalyseurs d'oxydation sélective à base d'oxydes de métaux de transition. Le cas des métaux nobles est particulier dans la mesure où ils sont en général considérés comme étant des catalyseurs d'oxydation totale exclusifs, une exception étant

l'argent qui est un catalyseur industriel de transformation de l'éthylène en oxyde d'éthylène. Une fois l'oxygène moléculaire activé par adsorption et/ou incorporation dans la phase oxyde, son interaction avec la substance oxydable mène en général aux deux voies concurrentes que sont l'oxydation totale et l'oxydation sélective et qui font intervenir des espèces activées qui peuvent être différentes selon le processus d'oxydation considéré.

II.C. Oxydes des métaux de transition :

II.C.1. Généralités :

Sokolovskii [6-7] rappelle qu'une molécule d'oxygène, relativement inerte, est activée par la surface d'un catalyseur oxyde. L'activation procède par quelques unes ou la totalité des étapes suivantes : coordination, transfert électronique, dissociation et incorporation dans le réseau oxyde. Selon les rapports des vitesses de ces étapes, plusieurs états activés peuvent coexister à la surface du catalyseur. Certains auteurs, dont Golodets [8], considèrent les propriétés thermochimiques, en particulier l'énergie de liaison de l'oxygène avec le catalyseur ou la chaleur de formation de l'oxyde, comme étant les paramètres principaux déterminant la réactivité de l'oxygène. Ce sont ces propriétés qui permettent d'expliquer, en partie, la différence de comportement (activité, sélectivité) entre les métaux nobles et les oxydes de métaux de transition.

Des corrélations entre les vitesses d'oxydation catalytique et l'énergie de liaison de l'oxygène avec l'oxyde ont été établies. Il apparaît que plus cette énergie est faible plus le catalyseur est actif en oxydation totale. Ces points seront développés par la suite.

II.C.2 Schéma général des réactions d'oxydation catalytique sur les oxydes :

Un schéma très général des réactions d'oxydation faisant intervenir les produits d'oxydation totale et d'oxydation sélective ainsi que les différentes formes d'oxygène activé a été proposé par Sokolovskii [6-7] (voir figure 10). Ce schéma inclut deux étapes d'activation de l'oxygène : (1) activation primaire aboutissant à la formation d'états de surface de l'oxygène, incomplètement réduits, et hautement réactifs, notés O_s (voir au II), et (2) transition de ces états vers l'oxygène du réseau. Les formes très actives O_s sont caractérisées par un fort pouvoir oxydant responsable de la formation des composés d'oxydation totale.

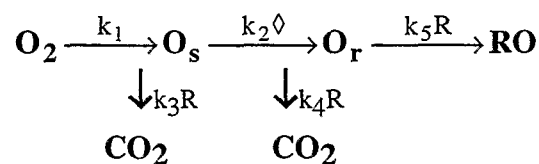


Figure 10 : Schéma général des réactions d'oxydation catalytique

O_T désigne l'oxygène présent au sein du réseau de l'oxyde (dans la grande majorité des cas il s'agit de O²⁻). RO désigne les produits d'oxydation partielle, \diamond une lacune en oxygène dans le réseau oxyde et R la substance oxydable.

L'intérêt d'un tel schéma réside dans le fait que le phénomène d'oxydation catalytique apparaît comme un phénomène dynamique dans lequel l'orientation de la sélectivité de formation des produits d'oxydation totale ou partielle est directement liée au rapport des vitesses des étapes 1 et 2 et des valeurs respectives de k_2 et k_3 par rapport à k_5 .

Il s'ensuit qu'un "bon" catalyseur d'oxydation totale doit être un catalyseur capable d'activer primordialement l'oxygène de façon rapide mais doit être lent à l'incorporer au sein du réseau oxyde. Il possède, de ce fait, une concentration élevée en espèces réactives de surface.

II.C.3 Réactivité des oxydes de métaux de transition :

Dans le cadre de cette revue bibliographique nous ferons référence aux oxydes des métaux appartenant aux groupes III-B - II-B (3-12) du tableau périodique (nomenclature d'après l'IUPAC et l'ACS). Ces oxydes sont caractérisés par une grande mobilité électronique et des états d'oxydation positifs.

Diverses tentatives de classification des oxydes ont été établies. Golodets [8] a proposé de diviser les métaux en trois catégories en fonction de la valeur de l'enthalpie de formation de l'oxyde rapporté à un atome d'oxygène (ΔH_{298}^0) :

- ceux dont $\Delta H_{298}^0 > 65$ kcal/mol O et qui forment les oxydes les plus stables. Il s'agit des alcalins, alcalino-terreux tels que Sc; Ti, V, Cr, Mn, des terres rares et des actinides, Ge, In, Sn, Zn, Al.

- ceux dont $\Delta H_{298}^0 = 40$ à 65 kcal/mol O et dont la stabilité est intermédiaire. Il s'agit entre autres de Fe, Co, Ni, Cd, Sb et Pb.

- ceux dont $\Delta H_{298}^0 < 40$ kcal/mol O et dont les oxydes sont instables. Il s'agit des métaux nobles.

Ce type de classement est intéressant car il permet de prévoir que les métaux ne formant pas d'oxyde massif demeureront à l'état réduit aux températures modérées ($T < 400^\circ\text{C}$) et impliqueront seulement une espèce moléculaire de l'oxygène.

A contrario, l'oxygène inclus dans le réseau cristallin des métaux formant des oxydes stables ou intermédiairement stables est connu pour être seul impliqué dans les réactions d'oxydation sélective des hydrocarbures.

Enfin, un tel classement implique nécessairement l'existence d'un degré optimal de liaison entre le métal et l'oxygène dans un catalyseur oxyde. Ce dernier point a fait l'objet de plusieurs études [9-11]. Ainsi Bond [9] a montré que l'activité catalytique d'un oxyde est inversement proportionnelle à la force de chimisorption des hydrocarbures et de l'oxygène dès que le taux de couverture est suffisamment grand. Ces études ont suggéré un comportement qualitatif des catalyseurs souvent

représenté par une courbe de type volcan (*volcano plot*) [9,13], voir figure 11. Si la chimisorption des réactifs est trop forte, le catalyseur sera rapidement désactivé à cause du recouvrement des sites actifs (c'est ce même principe qui permet d'expliquer l'empoisonnement des catalyseurs). Au contraire, si la chimisorption est trop faible, seule une petite fraction de la surface est couverte et l'activité catalytique est faible. On retrouve bien là le principe de Sabatier.

Il est intéressant d'examiner la nature du paramètre utilisé en abscisse de la figure 11. Bond [9] suggère d'utiliser la chaleur initiale d'adsorption. Satterfield [10] propose quant à lui, de considérer la chaleur Q_0 de réoxydation du catalyseur. Balandin [11] et Roiter [15] ont estimé que la vitesse d'oxydation maximale d'un hydrocarbure est atteinte lorsque $Q_0 = Q_r/2$ où Q_r est la chaleur de combustion dégagée. Ceci a été confirmé par Moro-Oka [14] qui a relié la chaleur de formation de l'oxyde rapportée au nombre d'atomes d'oxygène d'une molécule d'oxyde (ΔH_0) à l'activité en oxydation catalytique du propylène (figure 12).

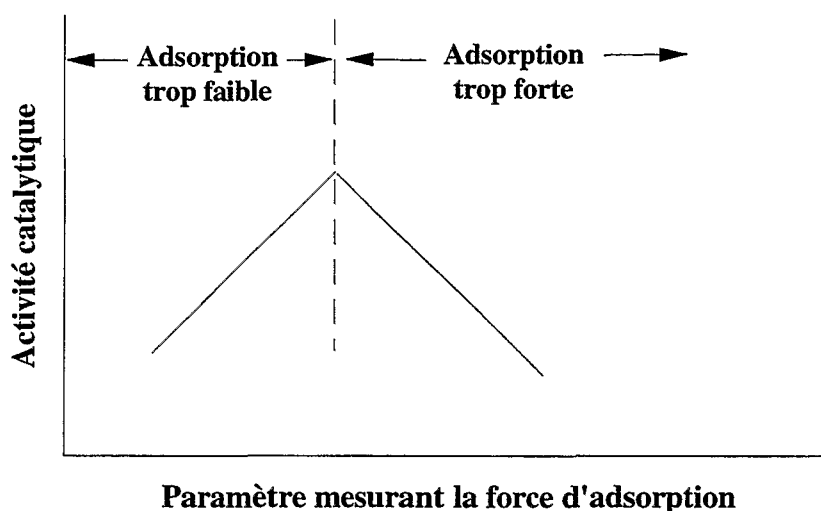


Figure 11 : Activité catalytique en fonction de la force d'adsorption

De plus si l'on admet que la chaleur de combustion Q_r des hydrocarbures rapportée au nombre d'atomes d'oxygène consommés par molécule d'hydrocarbure est une valeur relativement peu dépendante de la nature des hydrocarbures (environ 48 kcal/mol pour les paraffines, 50 à 53 pour les alcènes, alcools, cyclohexane et benzène, 60 pour l'acétylène), on constate que $Q_r/2$ correspond à environ à 24-30 kcal/mol soit la valeur de ΔH_0 pour Pt et Pd (voir figure 12). La pertinence du critère de Balandin est donc particulièrement bien illustrée par les travaux de Moro-Oka. Identiquement, l'activité élevée prévisible de CuO , MnO_2 et Co_3O_4 est également mise en évidence.

Il ressort donc de ces résultats que les propriétés de stabilité et les propriétés thermodynamiques des oxydes jouent un grand rôle sur leur activité catalytique. Néanmoins la caractérisation de l'interaction de l'oxygène avec une phase oxyde à partir des propriétés électroniques semble être également un autre outil précieux dans l'étude des oxydes de métaux de transition.

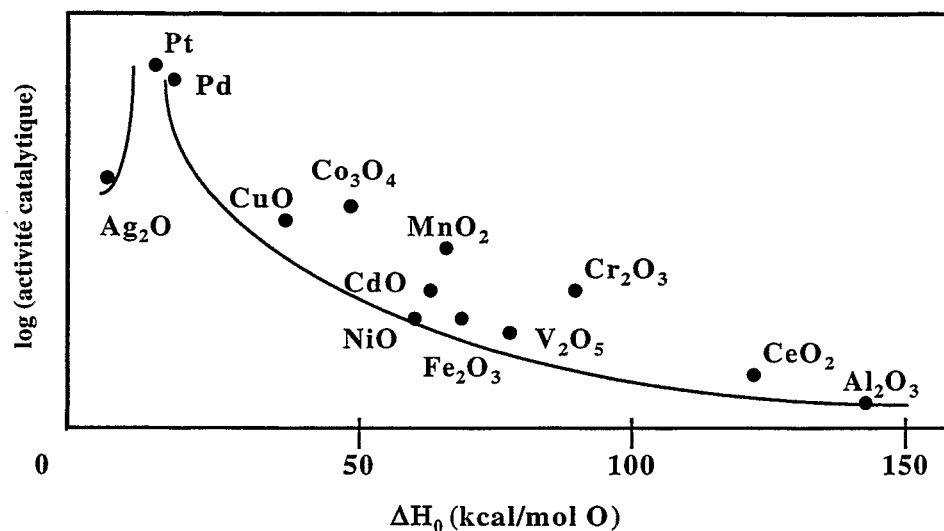


Figure 12 : $\log(\text{activité})$ en fonction de la chaleur de formation des oxydes lors de l'oxydation totale du propène ($T=300^\circ\text{C}$, 2% C_3H_6 , 50% O_2 , 48% N_2) [14-15].

Ainsi, ces derniers peuvent être divisés en trois catégories : isolants, semi-conducteurs de type n et semi-conducteurs de type p.

Dans les oxydes de type n, la conductivité électrique procède du déplacement de certains électrons quasi-libres du fait de l'excès d'électrons présents dans le réseau oxyde. De tels oxydes ne sont en général pas actifs en oxydation (à l'exception notable de V_2O_5). Les oxydes de type p possèdent, au contraire, un réseau déficient en électrons et la conductivité électrique dépend alors du déplacement de "trous" chargés positivement au sein du réseau. De tels oxydes sont en général actifs en oxydation.

Les isolants ne sont en général pas actifs en oxydation catalytique (en raison de leur très faible conductivité électrique due à un rapport stoechiométrique métal-oxygène dans le réseau très strict et à une faible mobilité des "trous" positifs). Cependant, on les utilise souvent comme support de composés plus actifs.

Une conséquence des différences de propriétés électriques et chimiques des oxydes de type n et p est que les oxydes de type n perdent de l'oxygène lorsqu'on les chauffe sous air alors que les oxydes de type p en gagnent. Ce phénomène a été étudié par Fierro et de la Banda [16] qui ont déterminé de façon quantitative la désorption de l'oxygène sur plusieurs classes d'oxydes. Ils concluent que moins l'oxyde est stable (déterminé à partir de la chaleur de formation par atomes d'oxygène) plus la surface de l'oxyde est réduite, ce qui permet d'offrir des sites d'adsorption pour l'oxygène. Comme les différences de comportement catalytique sont une conséquence directe des propriétés d'interaction de l'oxyde avec l'oxygène, la capacité d'un oxyde à interagir avec l'oxygène dans des conditions réactionnelles données détermine son aptitude à être un bon catalyseur d'oxydation. Ainsi les oxydes de type p adsorbent très rapidement l'oxygène car les électrons provenant du cation

peuvent facilement se combiner avec l'oxygène pour former des espèces actives de type O^- . Avec les oxydes de type n, ce mécanisme est impossible et l'adsorption de l'oxygène est subordonnée à un traitement réducteur préalable de la surface. L'adsorption de nouvelles quantités d'oxygène par l'oxyde est alors un simple remplacement de l'oxygène éliminé par le traitement réducteur.

II.C.4 Conclusions :

L'étude de la très abondante littérature concernant les oxydes de métaux de transition permet de tirer quelques remarques générales sur les oxydes qui présentent de bonnes aptitudes à l'oxydation totale des hydrocarbures :

- les oxydes les plus actifs sont les oxydes semi-conducteurs de type p dans lequel le métal possède plus d'un état de valence. Il s'agit des oxydes de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, et Cu, auxquels on peut ajouter V_2O_5 . Ces oxydes présentent la propriété de posséder des espèces oxygénées de surface hautement réactives en grande quantité (ce qui correspond à une chaleur d'adsorption de l'oxygène de valeur intermédiaire, au niveau du sommet de la courbe de la figure 10).

- différentes tentatives de corrélations entre l'activité catalytique des oxydes et certaines de leurs propriétés thermodynamiques ont montré une dépendance de l'activité avec la chaleur de formation de l'oxyde par atome d'oxygène et avec la chaleur de réoxydation de l'oxyde. Il ressort que si l'oxygène est adsorbé trop fortement ou trop faiblement, l'activité de l'oxyde est faible. Si l'adsorption est moyenne, la surface du catalyseur est riche en espèces oxygénées actives mobiles (de type anionique).

- l'activité des oxydes est en général d'un ordre de grandeur inférieure à l'activité des métaux nobles pour ce qui des plus actifs.

II.D. Métaux nobles :

II.D.1. Généralités :

Bien qu'il existe un nombre considérable d'applications utilisant les excellentes propriétés des métaux nobles en catalyse d'oxydation totale, une grande partie de la littérature fait beaucoup plus référence aux performances globales des métaux nobles supportés (en général sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou SiO_2) qu'à la recherche des mécanismes d'oxydation totale des composés réducteurs tels que CO , H_2 , NH_3 et les hydrocarbures. De plus, parmi les publications traitant de ce dernier domaine, seul le mécanisme d'oxydation de CO a fait l'objet d'une étude exhaustive.

Les performances des métaux nobles sont dues essentiellement à leur grande facilité d'activation de l'oxygène moléculaire. L'examen de la littérature montre qu'un certain nombre de données concernant la chimisorption de l'oxygène sur les métaux nobles sont disponibles.

L'étude des métaux nobles se limite essentiellement au platine et au palladium, en raison de leur faible coût comparé aux autres métaux tels que l'iridium, le rhodium, le ruthénium ou l'osmium. De plus, ces derniers ont la propriété de former des oxydes relativement volatils ce qui est la plupart du temps incompatible avec une utilisation en tant que composés purs, en raison des températures élevées de fonctionnement de la plupart des applications industrielles de la catalyse d'oxydation totale.

Le cas de l'argent ne sera pas abordé ici dans la mesure où ses principales applications en catalyse sont les procédés d'oxydation du méthanol en formaldéhyde et surtout l'époxydation de l'éthylène.

Précisons enfin que les moyens d'investigation des espèces oxygénées adsorbées à la surface des métaux diffèrent sensiblement de ceux mis en oeuvre avec les oxydes. En effet, l'outil le plus puissant d'étude des espèces paramagnétiques de l'oxygène (Résonance paramagnétique électronique, RPE) ne peut, en général, pas être appliqué à l'étude des métaux en raison du grand nombre d'électrons délocalisés présents. Néanmoins, le développement récent de techniques - telles que la diffraction des électrons de basse énergie (LEED), la spectroscopie de photoélectrons X et UV (XPS et UPS), la spectroscopie des électrons Auger (AES), la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) - appliqué à l'étude des surfaces a permis de faire de rapides progrès, cependant limité par le manque de stabilité des très minces couches oxydes de surface lors des traitements d'ultravide nécessaires à l'application de ces techniques.

II.D.2. Interaction de l'oxygène avec la surface des métaux nobles :

Il est en général admis [20] que l'oxygène peut s'adsorber à la surface des métaux en tant qu ' :
:

- espèce moléculaire faiblement adsorbée.
- oxygène atomique chimisorbé.
- atomes d'oxygène pénétrant dans les couches externes du réseau cristallin des atomes métalliques, formant ainsi un oxygène dit de "subsurface" de type oxyde.

De plus, la force de liaison de l'oxygène avec la surface métallique, caractérisée par la chaleur d'adsorption, peut varier selon une très large échelle (de 80 kJ/mol pour le platine (mais 0 pour l'or ou 30 pour l'argent) à 800 kJ/mol pour le tungstène) [1, p. 68]. Ceci illustre la grande variété des espèces oxygénées pouvant être en interaction avec un métal.

Nous nous limiterons dans cette partie bibliographique à rappeler les principaux résultats [1(pp. 68-70), 17-22] concernant l'adsorption de l'oxygène sur le platine monocristallin. Précisons que Pt(111) a été de loin la surface la plus étudiée dans la littérature.

Sur une surface de platine propre, purifiée de ses impuretés après évacuation sous vide (10^{-8} Pa), l'oxygène se chimisorbe très facilement et rapidement [23]. A température ambiante, le coefficient de collage est compris entre 0.001 et 0.12 selon le type d'adsorption [24-26], ce qui correspond à une valeur assez faible de l'énergie d'activation de la chimisorption. Les plans (111) et surtout (100) étant caractérisés par une plus faible vitesse de chimisorption que certaines marches (*step*) du réseau.

La chimisorption de l'oxygène sous forme moléculaire ne se produit qu'à basse température (78K) et la température de désorption de l'oxygène moléculaire adsorbé est de l'ordre de 190K avec une énergie d'activation de désorption de 40 kJ/mol [18]. Par chauffage au-delà de cette température, l'oxygène moléculaire (de type peroxy O_2^{2-}) peut se désorber et/ou se transformer en espèces atomiques stables, adsorbées et ordonnées. Celles-ci sont stabilisées par le platine et ne désorbent qu'à partir de 850K avec une énergie d'activation de désorption de l'ordre de 220 kJ/mol.

Entre 170 et 700K, l'adsorption d'oxygène atomique prédomine sur Pt(111) [18], des analyses de thermodésorption montrent que cet oxygène interagit fortement avec le platine. La chaleur d'adsorption diminue rapidement avec la croissance du taux de couverture (θ) : 160 kJ/mol à $\theta = 0.8$, 250 kJ/mol à $\theta = 0.2$ et 500 kJ/mol à $\theta = 0.02$. Il y a saturation de la monocouche d'oxygène atomique à $\theta = 0.25$ (1 atome d'oxygène pour 4 atomes de platine) [27]. Ces variations importantes pourraient être le fait d'interactions non locales dans la couche adsorbée avec le substrat de platine ainsi que d'interactions de type attractives entre atomes d'oxygène. Sur Pt (100), l'arrangement des atomes d'oxygène est plus complexe (déterminé par diffraction des électrons de faible énergie - LEED-) et comporte deux phases dont la répartition est associée à la valeur du taux de couverture [1, p.69]. L'analyse par UPS et EELS de la nature de l'oxygène atomique adsorbé suggère que l'environnement local des atomes d'oxygène adsorbés sur Pt(111) ne dépend pas fortement du taux de couverture. La décroissance de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de couverture est attribuée à des effets électroniques complexes du platine sur la monocouche (variation non-linéaire de la bande de valence du Pt avec θ). Boreskov [23] considère qu'une couche idéale d'oxygène adsorbé peut se transformer en une surface bi-dimensionnelle d'oxyde au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité d'oxygène adsorbé. Ce phénomène est appelé *chimisorption reconstructive* car il entraîne une rupture de la liaison entre le métal et la surface couverte d'oxygène atomique et par conséquent une modification de la structure de la surface. Au cours de cette phase de reconstruction, l'état de valence des atomes métalliques liés à l'oxygène est profondément modifié et se rapproche de l'état de valence du métal dans l'oxyde massif.

Le chauffage du platine sous oxygène à partir de 500K [1], entre 800 et 1100K [18, p.601], résulte dans la formation d'un film d'oxyde PtO_2 de type "subsurface" qui se décompose au-dessus de

1250K en raison de la volatilité de l'oxyde [28]. Cependant, cet oxyde ne semble pas réactif par rapport à l'oxygène atomique tant que la température reste inférieure à 1100K.

II.D.3. Conclusions :

L'étude de l'interaction de l'oxygène avec les métaux nobles tels que le platine est ardue en raison de la difficulté de caractérisation de l'état de surface du métal. L'activation de l'oxygène par le platine apparaît être un phénomène complexe. Elle dépend fortement de la structure du métal et de la température et du taux de recouvrement.

III. Oxydation totale des hydrocarbures :

III.A. Introduction :

L'oxydation totale des hydrocarbures a été très étudiée comme en témoigne l'abondante littérature qui lui est consacrée depuis environ trois décades. Malheureusement, comme le rappelle Spivey [13], il n'existe pas de théorie générale sur le mécanisme de l'oxydation catalytique hétérogène même si un certain nombre de règles et d'observations ont pu mener à l'établissement d'hypothèses très générales sur le déroulement de la réaction avec des hydrocarbures légers. Il paraît donc nécessaire de faire une synthèse de la bibliographie existante avec les hydrocarbures légers, en les décomposant par familles représentatives (hydrocarbure saturés, insaturés, aromatiques, oxygénés etc..) afin de rappeler les quelques règles générales de réactivité établies. L'influence du rôle du catalyseur sera également abordée.

III.B. Influence de la nature des hydrocarbures :

III.B.1 Oxydation des alcanes :

III.B.1.a. Oxydation du méthane :

De tous les alcanes, c'est de loin le méthane qui a été le plus étudié, en raison de son faible coût et des nombreux procédés ayant pour objet sa valorisation (couplage oxydant) ou son élimination (combustion catalytique). Il est cependant peu représentatif de ses homologues supérieurs dans la mesure où sa structure chimique ne comporte que des liaisons de type C-H primaire ce qui rend son oxydation assez difficile [29]. En condition oxydante, le palladium est le meilleur catalyseur pour la combustion du méthane [30-31], en revanche au voisinage de la stoechiométrie ou en condition riche, déficitaire en oxygène, le platine est plus actif [32-33].

L'étape déterminante de la vitesse d'oxydation du méthane semble être l'interaction de ce dernier avec l'oxygène chimisorbé. Yao [30] et Trimm [34] suggèrent que la co-adsorption de l'oxygène et du méthane est nécessaire et que le mécanisme de la réaction est de type Langmuir-Hinshelwood. Récemment, en accord avec ces résultats, Burch *et al.*[33] ont montré que l'oxydation du méthane sur platine supporté relève d'un mécanisme complexe où l'état de la surface (Pt ni complètement réduit ni totalement oxydé) doit permettre un bon équilibre entre les quantités d'oxygène et de méthane adsorbées.

Sur les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition il semble que le mécanisme soit de type Eley-Rideal comme le proposent Golodets [8, p.445] et Spivey [13] à partir des travaux de Cullis [35], le méthane réagissant alors en phase gaz avec de l'oxygène adsorbé selon des étapes appartenant à un schéma de type parallèle-consécutif (voir figure 12).

Dans ce cas la loi de vitesse s'exprime par l'équation suivante :

$$r = \frac{k_1 k_3 P_{O_2} P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2} + v k_3 P_{CH_4}}$$

v est le coefficient stoechiométrique de l'oxygène dans la réaction globale d'oxydation totale du méthane : $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, ($v = 2$) et les k_i sont les constantes de vitesse des étapes individuelles du mécanisme décrit dans la figure 13.

1. $O_2 + [\square] \rightarrow [O_2]$
2. $[O_2] + [\square] \rightarrow 2[O]$
3. $CH_4 + [O] \rightarrow [CH_2] + H_2O$
4. $[CH_2] + [O] \rightarrow [CH_2O]$
5. $[CH_2O] \rightarrow HCHO$
6. $[CH_2O] \rightarrow [HCOOH]$
7. $[HCOOH] \rightarrow CO_2 + H_2O$

$[\square]$ désigne un site d'adsorption à la surface de l'oxyde.

Figure 13 : Mécanisme simplifié de l'oxydation du méthane sur catalyseur oxyde

On remarque que ce schéma fait apparaître la formation intermédiaire d'acide formique (rapidement décomposé en produits d'oxydation totale) et de formaldéhyde en tant que produit d'oxydation partielle. Ce dernier réagit plus vite que le méthane avec l'oxygène adsorbé et possède par conséquent un caractère inhibiteur relativement à l'étape 3 (abaissement de la valeur de k_3 et de la concentration en oxygène adsorbé soit un abaissement de la valeur du taux de recouvrement θ). Il est également raisonnable de penser que l'oxydation du formaldéhyde est plus rapide que sa désorption [8, p.452].

Aux fortes pressions partielles d'oxygène la vitesse d'oxydation devient proportionnelle à la pression partielle en méthane (ce qui est vérifié expérimentalement avec la majorité des catalyseurs d'oxydation) :

$$P_{O_2} \rightarrow 1 \Rightarrow r \rightarrow k_3 P_{CH_4}$$

Une autre expression de la vitesse d'oxydation du méthane peut également être représentée par l'équation empirique suivante [30] :

$$r = k P_{CH_4}^m P_{O_2}^n$$

Avec une grande partie des catalyseurs en condition fortement oxydante, on observe bien expérimentalement $m \rightarrow 1$ et $n \approx 0$ ce qui correspond alors à une vitesse sensiblement proportionnelle à la pression partielle en hydrocarbure.

III.B.1.b. Oxydation des alcanes supérieurs :

III.B.1.b.1 Cas des n-alcanes :

Plusieurs auteurs relèvent que l'oxydation des n-alcanes comprenant entre 2 et 8 atomes de carbone, en présence d'un excès d'oxygène est relativement facile sur Pt, Pd et les oxydes de métaux de transition [30, 36-49].

Moro-Oka [50] a montré que l'expression de la vitesse d'oxydation du propane sur Pt et Co_3O_4 pouvait être représentée par une équation empirique du même type que celle obtenue avec le méthane :

$$r = k P_{C_3H_8}^m P_{O_2}^n$$

Les ordres cinétiques m et n sont comparables (respectivement ≈ 1 et ≈ 0) à ceux obtenus avec le méthane. Ceci indique que les étapes lentes des mécanismes d'oxydation du méthane et du propane dépendent des mêmes paramètres bien que l'élimination de ces hydrocarbures nécessite la rupture de liaisons chimiques différentes (uniquement de type C-H dans le cas du méthane et de type C-H et C-C avec le propane).

Yu Yao [30], Accomazzo [38] et Anshits *et al.* [39] ont étudié la réactivité des alcanes sur un catalyseur à base d'oxyde de cuivre [38-39] et sur métaux nobles [30].

Il apparaît que l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée se traduit par une augmentation de la vitesse d'oxydation et par une courbe de conversion se décalant vers des températures plus basses.

La figure 14 représente la corrélation entre l'activité et l'énergie moyenne des liaisons C-H ainsi que l'évolution de l'activité en fonction de la longueur de chaîne du n-alcane [39-40].

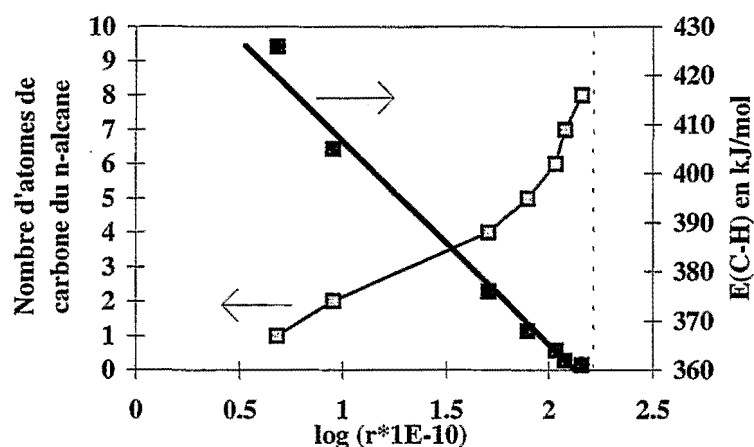


Figure 14 : $\log(\text{activité})$ en fonction de la longueur de chaîne d'un n-alcane et de l'énergie moyenne de liaisons C-H lors de l'oxydation totale des n-alcane sur oxyde de cuivre.

Anshits a interprété les résultats de la figure 14 comme étant la conséquence de l'augmentation de la facilité de déshydrogénation d'un n-alcane avec l'allongement de la chaîne (en accord avec Germain [51] et Schwartz [41]). Ce faisant, il émet l'hypothèse que l'énergie moyenne de rupture de liaison C-H est un bon indicateur de la rupture de la liaison C-H la plus fragile de la molécule. Ce dernier point constituerait alors l'étape-clef (*i.e.* l'étape-lente) du mécanisme d'oxydation. Les résultats présentés dans la figure 14 semblent étayer une telle corrélation.

III.B.1.b.2 Cas des alcanes ramifiés :

L'oxydation des alcanes substitués a fait l'objet de peu d'études spécifiques. Stein *et al.* [36-37] relèvent que les alcanes branchés sont plus difficiles à oxyder que les n-alcane correspondants de même nombre d'atomes de carbone. Ainsi le n-pentane et le n-hexane s'oxydent respectivement plus facilement que l'isopentane et le 2,3-diméthylbutane sur catalyseur oxyde. Sur Pt, et dans des conditions très différentes, Umstead *et al.* aboutissent aux mêmes conclusions avec d'autres dérivés branchés de l'hexane [43] ainsi que Schwartz *et al.* [41] avec des dérivés branchés de l'octane. Ces derniers montrent que le nombre d'atomes de carbone primaires, secondaires et tertiaires au sein de la molécule a très peu d'influence sur l'énergie d'activation de la réaction. Le processus d'oxydation serait initié par la chimisorption dissociative de l'hydrocarbure qui entraînerait la rupture de la liaison C-H la plus faible pour former un radical. La présence d'oxygène chimisorbé sur des sites voisins serait alors suffisante pour entraîner la destruction de l'ensemble du squelette carboné.

III.B.1.b.3 Cas des cyclanes :

Stein et al.[36-37] ont étudié la réactivité comparée du cyclohexane et du n-hexane sur divers oxydes et ont montré que le composé alicyclique était plus difficile à éliminer que son homologue linéaire. Une certaine quantité de benzène est produite lors de l'oxydation du cyclohexane avec certains catalyseurs.

En revanche, sur catalyseur de type Pt supporté sur alumine, Dryakhlov *et al.* [52] ne trouvent pas de différences significatives de comportement entre le n-hexane et le cyclohexane. L'oxydation du cyclohexane relèverait de la même étape initiale de dissociation de liaison C-H la plus faible. La formation de benzène pourrait donc provenir de la déshydrogénation successive du cyclohexane en cyclohexène puis cyclohexadiène (voir figure 15).

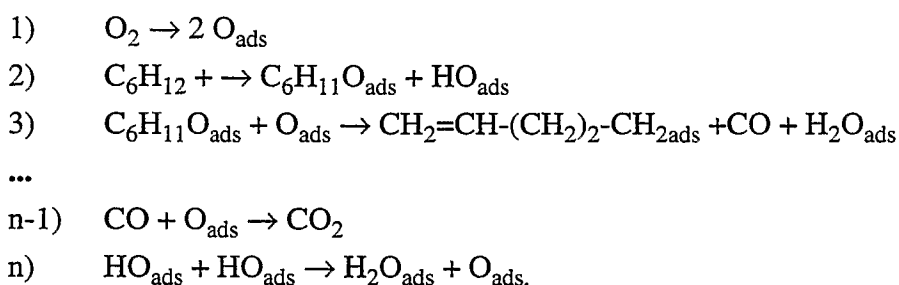


Figure 15 : Principales étapes du mécanisme d'oxydation du cyclohexane d'après [52]

III.B.2 Oxydation des alcènes et diènes :

Comme rappelé précédemment, l'oxydation de l'éthylène a donné lieu à un nombre très important d'études sur catalyseurs à base d'argent. Les mécanismes menant à l'oxydation totale et à l'oxydation sélective y sont relativement bien connus [53-54].

L'éthylène s'adsorberait de deux façons différentes sur Ag (111) [53] menant dans un premier cas à l'oxydation totale et dans un second cas à la formation d'oxyde d'éthylène. Dans ce dernier cas l'interaction de la double liaison avec de l'oxygène atomique chimisorbé résulterait de l'attaque électrophile de l'oxygène sur la double liaison formant de l'oxyde d'éthylène chimisorbé par l'intermédiaire de son atome d'oxygène. Cet oxyde d'éthylène peut ensuite subir une attaque de l'oxygène du réseau pour former d'autres composés intermédiaires (éthanal, acide acétique, acide oxalique) ou bien CO_2 et H_2O par une nouvelle attaque d'oxygène atomique chimisorbé. Le second type d'interaction de l'éthylène avec l'oxygène chimisorbé entraîne la formation des composés d'oxydation totale par attaque de l'oxygène non plus sur la double liaison mais sur une des liaisons C-H comme c'est le cas avec les alcanes. Ce dernier type d'interaction semble favorisé lorsqu'on élève la température et la pression partielle en éthylène (augmentation de la surface couverte par l'éthylène).

Yu Yao [55] a montré que sur Pt et Pd, l'adsorption du 1-hexène est très forte et suffisante pour auto-inhiber sa propre oxydation (ordre cinétique négatif en hydrocarbure et voisin de -0,7 sur Pt et Pd massifs). Yu Yao attribue cette forte adsorption de l'hydrocarbure par une forte interaction de la liaison π avec la surface métallique. Par comparaison avec l'oxydation du propène qui présente des caractéristiques très proches de celles du 1-hexène, Yu Yao indique que le rôle de la double liaison est prépondérant et que l'influence du reste de la chaîne carbonée sur la vitesse d'oxydation est faible. Ceci est confirmé par les récents résultats de Amon-Mézière *et al.* [48] en conditions proches de la stoechiométrie sur Pd/Rh supportés avec des alcènes courts. Ces derniers auteurs montrent que lorsqu'on augmente la longueur de chaîne d'un alcène de l'éthylène au 1-hexène, la courbe de conversion de l'hydrocarbure se décale vers les températures élevées. Néanmoins ce décalage reste faible (ce qui confirme les résultats de Yu Yao sur l'importance du rôle de la double liaison), et devient même pratiquement insensible entre le 1-butène et le 1-hexène.

Enfin de nombreuses publications font état de la formation d'intermédiaires oxygénés lors de l'oxydation des alcènes (voir Golodets [8], chap. XVII, p.498). Ces composés peuvent être issus d'une oxydation directe de la double liaison ou résulter de l'oxydation de composés d'isomérisation de l'alcène initial.

L'oxydation totale des diènes a fait l'objet de très peu d'études, mais un mécanisme de type parallélo-consécutif semble habituellement accepté [56-57]. La surface du catalyseur est en grande partie recouverte par le diène comme c'est le cas avec les alcènes et le mécanisme de leur oxydation différerait peu de celui des alcènes

III.B.3 Oxydation des composés oxygénés :

L'oxydation totale des composés comportant une fonction réactive oxygénée n'a donné lieu à des études exhaustives que fort récemment suite à l'introduction de composés oxygénés dans les carburants et au développement de méthodes catalytiques d'épuration des composés organiques volatils malodorants.

Popovskii [58] a montré que sur platine supporté, pour un grand nombre d'acides et d'aldéhydes, le domaine de conversion se situe vers les basses températures (50-200 °C), les acides possédant une vitesse d'oxydation légèrement inférieure à celle des aldéhydes. Contrairement aux alcanes, ce sont les composés à un seul atome de carbone qui sont les plus faciles à oxyder (méthanol, formaldéhyde et acide formique). Popovskii propose que dans ces molécules toutes les liaisons n'ont pas besoin d'être rompues pour former les produits d'oxydation totale (CO_2 et H_2O), ainsi des liaisons C-O et/ou O-H peuvent être préservées..

Les alcools à courte chaîne (moins de six atomes de carbone) ont été étudiés par Bart [59]. Ils possèdent des comportements très proches peu dépendants de la longueur de chaîne. Par ailleurs, plusieurs communications récentes [60-61] indiquent que l'oxydation des alcools passe par la formation des dérivés aldéhydiques correspondants avec une sélectivité de formation pouvant atteindre 10 à 30% pour une conversion inférieure à 25%.

La relative facilité d'oxydation des composés oxygénés peut s'expliquer par la présence au sein de leurs squelettes carbonés d'un ou plusieurs atomes d'oxygène. Ces composés peuvent facilement donner lieu à la formation intermédiaire de composés de type carbonates-carboxylates puisqu'ils possèdent des structures chimiques très voisines. On observe souvent, en effet, que ces derniers composés sont présents en forte concentration à la surface du catalyseur comme le montrent des analyses infrarouges effectuées *in situ* [6-8] et mènent rapidement à la formation de CO₂.

III.B.4 Oxydation des composés aromatiques :

L'essentiel de la littérature porte sur l'oxydation des composés mono-aromatiques et faiblement substitués. Le benzène est de loin le composé qui a été le plus étudié, sans doute en raison de ses effets toxiques reconnus qui ont permis le développement de procédés d'épuration, en particulier catalytiques, dédiés à son élimination.

Diverses tentatives pour expliciter le mécanisme de son oxydation totale par voie catalytique ont été tentées. Les travaux les plus détaillés sont l'oeuvre de l'école russe de catalyse [8, 62-66] mais d'autres auteurs s'y sont intéressés plus récemment dans le cadre de l'étude du comportement catalytique des hydrocarbures en mélange [67-72].

Kiperman et al. [62-64] ont proposé que l'oxydation du benzène dans l'air sur des catalyseurs à base de Pt supporté sur alumine procédait d'une compétition entre deux mécanismes réactionnels. L'un hétérogène, l'autre de type hétérogène-homogène (c.-à-d. engendrant des intermédiaires d'oxydation de type radicalaire). La « dégradation » des molécules de benzène démarrerait au contact de la phase solide et se terminerait dans la phase gazeuse bien que dans leur conditions expérimentales la température du catalyseur n'excède pas le domaine 100-350 °C (voir également figure 16). Rappelons qu'en règle générale ce dernier type de mécanisme n'intervient que pour des températures beaucoup plus élevées supérieures à 500 °C. Lorsque la réaction est de type hétérogène, le benzène et l'oxygène sont tous les deux adsorbés à la surface du platine [64]. En revanche, dans le cas où la réaction est de type hétérogène-homogène, les produits d'oxydation intermédiaires réagissent directement avec l'oxygène de la phase gaz et terminent ensuite leur dégradation au sein de la phase gaz après désorption.

La nature des intermédiaires formés reste peu élucidée malgré de nombreuses tentatives de caractérisation de la surface du catalyseur en conditions réactionnelles. Ukharskii *et al.* [65-66] ont cependant mis en évidence par spectroscopie infrarouge que ceux-ci sont de type anhydrides ou

carboxylates peroxydiques (**RCO-O-O-CO-R**). Ils peuvent occuper de 20 à 30% de la surface du catalyseur.

Ces résultats ne rentrent pas en contradiction avec de récents résultats obtenus par Barresi *et al* [68-69] mais diffèrent des propositions de Kiperman (figure 16).

- 1) $O_2 \rightarrow 2 O_{ads}$
- 2) $C_6H_6 + O_{ads} \rightarrow C_6H_6O_{ads}$ **A**
- 3) $C_6H_6O_{ads} + O_{ads} \rightarrow C_6H_6O_{2ads}$ **B**
- 4) $C_6H_6O_{2ads} + O_{ads} \rightarrow C_6H_6O_{3ads}$ **C**
- 5) $C_6H_6O_{3ads} \rightarrow 3 H_2C=C=O_{ads}$
- 6) $H_2C=C=O_{ads} + O_2 \rightarrow H_2C=O_{ads} + CO_2$
- 7) $H_2C=O_{ads} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
- 8) $C_6H_6O_{2ads} + O_{ads} \rightarrow (C_6H_6O_3)$ **D**
- 9) $(C_6H_6O_3) \rightarrow 3 (H_2C=C=O)$
- 10) $(H_2C=C=O) + O_2 \rightarrow CO_2 + (H_2C=O)$
- 11) $(H_2C=O) + 2 O_{ads} \rightarrow CO_2 + H_2O$
- 12) $(C_6H_6O_3) + \# \rightarrow (C_6H_6O)^* + O_2 + \#$
- 13) $(C_6H_6O_3) + C_6H_6 \rightarrow (C_6H_6O)^* + (C_6H_6O_2)^{**}$
- 14) $(C_6H_6O_2)^{**} + C_6H_6 \rightarrow 2 C_6H_6$
- 15) $(C_6H_6O)^* + O_{ads} \rightarrow C_6H_6 + O_2$

: garnissage (« packing site »)

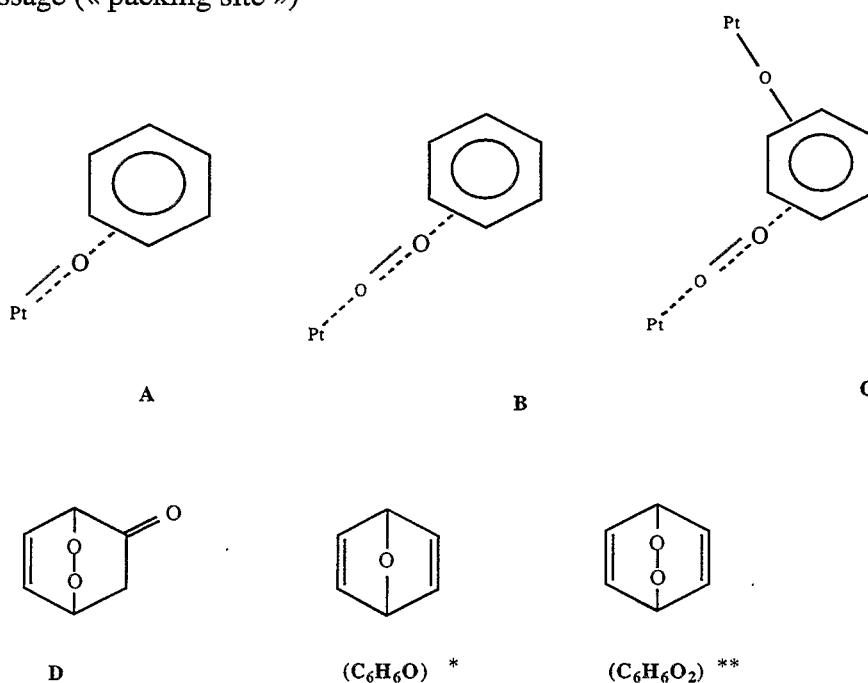


Figure 16 : Proposition de mécanisme d'oxydation du benzène sur Pt-alumine d'après [62].

L'oxydation totale des homologues supérieurs du benzène ou de ses dérivés alkylés a fait l'objet de très peu d'études.

Weng *et al.* [73-74] ont étudié l'oxydation du toluène sur des catalyseurs de type pérovskite : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ avec $\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$. Leurs résultats cinétiques montrent que le mécanisme réactionnel est compatible avec un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood avec adsorption compétitive du toluène et de l'oxygène pour des valeurs élevées de pression partielle en oxygène et faibles en toluène.

Vigneron *et al.* [75] ont étudié l'oxydation du toluène sur un catalyseur monolithique à base de platine supporté sur alumine. Leur étude cinétique permet de déterminer un ordre nul en toluène et un incrément thermique de l'ordre de 18 kcal/mol pour la réaction d'oxydation. Ces résultats sont obtenus pour une très faible concentration en toluène dans l'air, environ 800 ppm éq. C_1). Ils confirment la forte adsorption du toluène sur le catalyseur au même titre que le benzène. Les dérivés xyléniques ont en général un comportement décrit comme étant proche de celui du toluène [8, 76]. Les composés à plus d'un noyau aromatique n'ont pas fait l'objet d'études spécifiques même s'il est possible de trouver quelques données sur leurs domaines de conversion [8, 77-79]. Il semblerait que leur oxydation soit plus difficile que celle des dérivés monoaromatiques substitués, comme le suggèrent les résultats de Lox *et al.* [78] avec le 1-méthyl-naphtalène.

III.C. Cas des mélanges :

L'étude de l'oxydation des composés hydrocarbonés seuls, a montré dans le chapitre III.B, leur grande diversité de comportement catalytique en fonction de leur structure et de leur réactivité chimique.

Le grand nombre d'applications industrielles faisant intervenir des charges diverses et variées en amont du catalyseur a entraîné nombre d'auteurs [13, 62, 68, 70, 71, 80-88] à s'intéresser au comportement des hydrocarbures sous forme de mélanges afin de mieux prédire le mode de fonctionnement du catalyseur et d'optimiser le design du procédé industriel (unités d'incinération catalytique des composés organiques volatils, pots catalytiques, etc.).

La plupart du temps, l'oxydation d'un mélange d'hydrocarbures est plus défavorable que l'oxydation des hydrocarbures pris isolément, l'inhibition de l'oxydation due au mélange se traduisant par une température plus élevée pour atteindre un niveau de conversion moyen, satisfaisant et constant [68]. Cette observation est souvent traduite comme étant la résultante d'une compétition entre les divers hydrocarbures du mélange et l'oxygène pour l'occupation des sites actifs. Ces "effets de mélange", complexes et souvent constatés [85], n'ont malheureusement donné lieu qu'à très peu d'études approfondies apportant en particulier un éclairage non-équivoque sur les mécanismes réactionnels d'oxydation dans le cas des mélanges [70,-71, 81, 86-88].

Beaucoup de questions restent en suspens, par exemple :

- quel(s) hydrocarbure(s) limite(nt) la cinétique d'oxydation du mélange ?
- peut-on prévoir le comportement d'un mélange à partir des seules données obtenues depuis les conversions des hydrocarbures du mélange pris isolément ?
- quel est le type de mécanisme entraînant les phénomènes d'inhibition ?

En d'autres termes, cette inhibition est-elle provoquée par une importante différence d'adsorption entre les hydrocarbures du mélange ou est-elle la conséquence de la formation d'intermédiaires d'oxydation, spécifiques à un ou plusieurs hydrocarbures du mélange, qui modifierait la cinétique d'oxydation globale du mélange par altération de l'état de surface du catalyseur ?

III.D. Sensibilité de l'oxydation à la structure du catalyseur :

De nombreux travaux portant sur l'étude des effets de taille des particules métalliques des catalyseurs ont été publiés. Dans une très bonne revue récente, Che et Bennett [90] mentionnent plus de 3500 références puisées dans les volumes 66 à 101 des *Chemical Abstracts*. Toutes, bien entendu, ne concernent pas la catalyse d'oxydation totale mais les principes généraux de ce champ d'application de la catalyse lui sont aisément transposables (influence de la préparation des métaux supportés, évaluation des propriétés catalytiques et caractérisation des particules métalliques, effet de leur taille sur le *turn-over* (TOF) et la sélectivité des réactions etc..). Comme le rappelle Boitiaux [93], la catalyse hétérogène est une catalyse de contact. S'il convient de développer la plus grande surface de contact utile possible (d'autant plus que pour beaucoup d'applications, le métal actif, souvent précieux, est très onéreux), il est nécessaire de bien connaître les relations entre les caractéristiques des catalyseurs et leurs propriétés vis-à-vis des réactions recherchées, ce qui se traduit par une meilleure description, à l'échelle atomique, du site actif spécifique de chaque réaction.

En catalyse d'oxydation les trois réactions de loin les plus étudiées sont respectivement l'oxydation de l'hydrogène, l'oxydation de CO et celle du méthane, sur des catalyseurs à base de métaux nobles supportés.

Ainsi, Boudart *et al.* [91] ont montré que l'oxydation de H_2 à 0 °C sur Pt/SiO₂ était sensible à la taille des particules métalliques en milieu réducteur (excès d'hydrogène) et insensible en milieu oxydant (excès d'oxygène) mais Boreskov *et al.* [92] contredisent les résultats de Boudart, sur l'effet antagoniste de la taille des particules, après avoir effectué des études sur le même catalyseur mais à une température supérieure (25 °C) et un pré traitement différent. Ces derniers observent qu'il y a insensibilité à la structure dès qu'un des deux réactifs est en excès. En milieu oxydant, l'insensibilité est expliquée par l'adsorption corrosive uniforme de l'oxygène à la surface au détriment du réseau

cristallin formé par le Pt. La surface du catalyseur serait entièrement définie par la présence d'oxygène adsorbé et non pas par une différence de structure ou de taille des particules métalliques. En excès d'hydrogène, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en oxygène; Boreskov *et al.* supposent que l'adsorption dissociative de l'oxygène serait favorisée par le platine faiblement coordonné donc celui présent dans les petites particules.

L'étude de l'oxydation de CO sur catalyseur à base de métal noble a fait l'objet de bien plus de débats contradictoires sur la nature des réactions mises en jeu et sur la sensibilité de la réaction à la structure du catalyseur. Il est fort probable que ceci doive être imputé au caractère particulier de la molécule de monoxyde de carbone qui lui confère des propriétés d'adsorption bien supérieures à celle de l'hydrogène. Cependant en règle générale il apparaît que le *turn-over* s'accroît avec la taille moyenne des particules métalliques [94-96]. Pour une synthèse de la question voir la revue d'Engel et Ertl [19].

L'étude de l'oxydation totale des hydrocarbures a donné lieu à un certain nombre de publications intéressantes qui montrent que la nature physico-chimique de l'hydrocarbure influe grandement sur la relation *turn-over* / taille de particules [97-102].

Oxydation des alcanes :

Ainsi, Uchijima *et al.* [97] ont étudié l'influence de la taille des particules sur l'activité des catalyseurs à base de platine supporté dans l'oxydation du propane. Ils ont montré, sans ambiguïté, c.-à-d. en s'affranchissant de facteurs apparents tels que diffusion interne ou externe et élévation de la température effective de surface des catalyseurs, que l'augmentation de l'activité spécifique d'oxydation du propane était sensiblement proportionnelle à l'augmentation de la taille des particules de Pt (la TOF du propane est multipliée par 100 (de 0.001 à 0.1 min⁻¹) lorsque la dispersion (i.e. fraction du platine accessible sur le platine total) passe de 100 à 9 %. Ces résultats ont été confirmés, par les travaux ultérieurs de Otto *et al.* [98], bien que non cités en référence par ces derniers. Otto *et al.* suggèrent que le grossissement des cristallites de Pt, permet l'augmentation du nombre de sites favorables à l'oxydation du propane. Ils ne précisent malheureusement pas la nature de ces sites. Par ailleurs, Otto *et al.* ont comparé leurs résultats obtenus avec le propane avec ceux obtenus antérieurement par leur laboratoire avec le méthane [98]. Le méthane requérant uniquement la rupture de liaisons C-H alors que le propane requiert la rupture de liaisons C-H et C-C, on peut s'attendre à ce qu'il existe une dépendance de la réaction d'oxydation à la taille de particules qui soit différente pour ces deux hydrocarbures. La figure 17 regroupe les résultats obtenus par Otto *et al.*.

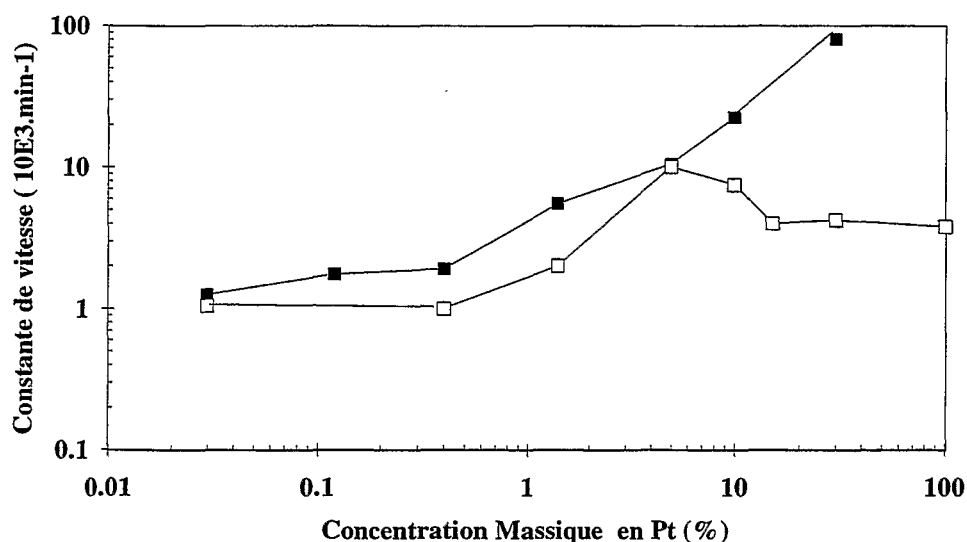


Figure 17 : Constante de vitesse d'oxydation de (□) CH₄ (T=400°C) et (■) C₃H₈ (T=275°C) en fonction de la teneur en platine (après normalisation de la surface de Pt ne tenant compte que du Pt accessible) d'après [98-99].

Otto conclue que les deux réactions sont qualitativement dépendantes de la structure mais quantitativement de façon différente. L'effet est plus marqué avec le propane et le *turn-over* maximal est observé pour une taille de particule supérieure à celui observé avec le méthane en terme de dispersion (< 9 % pour propane contre 33 % pour CH₄).

Le mécanisme d'oxydation du propane possède une cinétique compatible avec un mécanisme Langmuir-Hinshelwood dans lequel l'oxygène présent à la surface faciliterait la dissociation des molécules de propane. Dans le cas du méthane, la cinétique d'oxydation est compatible avec l'existence de deux entités du platine (l'une très dispersée, l'autre sous la forme de grosses particules) présentant des particularités de taille et d'état d'oxydation différentes.

La nature du prétraitement semble influencer grandement les observations cinétiques. Ce sont également les conclusions des travaux de Völter *et al.* [101] qui ont étudié l'oxydation de l'heptane sur Pt supporté et ont montré l'existence de deux types de sites actifs du platine. L'un est constitué de platine métallique très actif et l'autre de Pt de surface, oxydé à l'état d'oxydation + IV beaucoup moins actif. Des effets oscillatoires prononcés sont même observés dans certaines conditions expérimentales. Des travaux de Hubbard *et al.* [102] avec du propane et du Pt supporté sur zircone montrent que l'effet du support peut également être très important (décroissance de la vitesse d'oxydation catalytique lorsque la teneur en Pt augmente, c.-à-d. une évolution opposée à celle observée avec l'alumine γ). Dans ce cas, l'interaction du platine dispersé avec la zircone serait beaucoup moins important qu'avec l'alumine.

L'oxydation des alcanes est donc une réaction particulièrement sensible à la structure. Comme le rappelle Duprez [103], l'activité spécifique, par gramme d'un métal donné, est proportionnelle au produit de la dispersion par le *turn-over*. C'est donc une donnée très intéressante permettant de suivre l'évolution de l'activité d'un catalyseur au cours de son frittage dans le temps. Duprez a repris les données cinétiques de Yu Yao [30] sur l'oxydation du propane (à 250°C) et du butane (à 225°C) sur Pt et Pd. Pour le platine, l'activité spécifique passe par un maximum pour une dispersion comprise entre 15 et 40 %. Pour Pd, la dispersion correspondant à cette activité maximale est plutôt de l'ordre de 50 %. Ces résultats sont similaires avec ceux obtenus par différents auteurs [98, 106-108].

Cette augmentation de l'activité du catalyseur d'oxydation totale avec la taille de particule n'est pas encore bien élucidée. Elle semble énormément dépendre des conditions de prétraitement, de la nature du support, de la nature du métal précieux outre les propriétés intrinsèques de géométrie et électronique des particules métalliques.

En étudiant récemment l'effet de la taille des particules sur les vitesses d'équilibrage isotopiques $^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2$ et $\text{H}_2 + \text{D}_2$, Taha et Duprez [104] ont montré que ces vitesses augmentaient de façon considérable lorsque la taille des cristallites augmente. La modification de structure du catalyseur et de ses sites actifs serait donc particulièrement bénéfique au phénomène d'adsorption-dissociation de l'oxygène moléculaire.

Oxydation des autres hydrocarbures :

Carballo *et al.* [105] ont étudié l'oxydation du propène à 130°C sur Pt supporté sur alumine, pour différentes tailles moyennes de cristallites (1.1, 6 et 14.4 nm) et différentes concentrations en propène (0 à 2% dans O_2). Ils concluent que le *turn-over* s'accroît de façon significative avec l'augmentation de la taille moyenne des cristallites.

L'effet de taille semble cependant moins marqué avec les alcènes, comparativement aux alcanes. Yu Yao [55] a étudié lui aussi l'oxydation du propène à 250 °C sur platine supporté et massif (composition de la phase gazeuse : 0,1 % C_3H_6 + 1 % O_2 dans l'azote). Il observe également une dépendance de la réaction d'oxydation à la structure mais dans le cadre de ses études ce sont les petites particules qui semblent favoriser la réaction. Ses résultats sont comparables à ceux obtenus en particulier par Fakche [106] et Carberry [109].

Yao interprète cette différence de sensibilité à la structure entre les alcanes et les alcènes par des étapes limitantes différentes dans les mécanismes d'oxydation. Dans le cas des alcènes, l'étape limitante est l'adsorption et la coupure de la liaison $\text{C}=\text{C}$ alors que dans le cas des alcanes (voir en III.B.1.b.1.), c'est la déshydrogénation oxydante d'une liaison $\text{C}-\text{H}$ qui se trouve en compétition sur les mêmes sites que l'adsorption-dissociation de l'oxygène. Dans ce dernier cas le caractère plus

métallique des gros cristallites favoriserait la déshydrogénation alors que les petites particules, aisément oxydables en PtO_2 , sont défavorables à cette même réaction.

Les résultats portant sur des hydrocarbures plus lourds sont bien plus rares. Cependant, récemment, Papaefthimiou *et al.* [110], ont étudié l'oxydation sur Pt du benzène, du butanol et de l'acétate d'éthyle sur Pt et Pd supporté. Ils mettent en évidence une forte dépendance de la réaction à la taille des particules de platine (entre 1 et 60 nm) pour le benzène et l'acétate d'éthyle. Concernant le butanol, le *turn-over* semble indépendant de la taille des cristallites de Pt. Mais sur Pd, pour ces trois hydrocarbures, la dépendance à la taille de particule est faible.

IV. Conclusions :

L'étude bibliographique de ce chapitre II met en évidence le caractère très complexe des mécanismes d'oxydation totale des hydrocarbures en particulier sur les métaux nobles. Les catalyseurs les plus actifs sont de loin les catalyseurs à base de platine et de palladium, le premier métal semblant plus actif pour les hydrocarbures possédant plus de trois atomes de carbone. Cette haute activité des métaux nobles est liée à leur faculté à activer la dissociation de l'oxygène moléculaire et pour le cas du platine à l'instabilité de la couche oxyde de surface qui accélère le processus d'oxydation selon le principe de Sabatier. phases oxydes qu'ils forment en surface Beaucoup de mécanismes ne sont pas élucidés car il est très difficile dans de nombreux cas d'observer la formation d'intermédiaires d'oxydation suffisamment stables ou en suffisamment grande quantité. Les études publiées concernent à une très large majorité des hydrocarbures légers possédant moins de 5 à 6 atomes de carbone. Parmi les hydrocarbures plus lourds, seuls le benzène et ses dérivés proches (toluène) ont donné lieu à des études mécanistiques

Références bibliographiques 2^{ème} Partie

- 1 Bielanski A. and Haber J., in "Oxygen in Catalysis", M. Dekker Inc., New-York, (1991).
- 2 Che M. and Tench A.J. *Adv. Catal.*, **31**, (1982), p.77.
- 3 Che M. and Tench A.J. *Adv. Catal.*, **32**, (1983), p.1.
- 4 Kon' M.Y., Schvets V.A. and Kazanski V.B., *Kinet. Katal.*, **13**, (1972), p. 635; et *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **203**, (1972), p. 624.
- 5 Bielanski A. and Haber J., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **19**(1), (1979), pp. 1-41.
- 6 Sokolovskii V.D., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **32**(1&2), (1990), pp. 1-49.
- 7 Sokolovskii V.D., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **35**(1&2), (1987), pp. 337-347.
- 8 Golodets G.I., in "Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen", Elsevier, Amsterdam, (1983), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **15**, (1983).
- 9 Bond G.C. in "Heterogeneous Catalysis : Principles and Applications", Oxford University Press, Oxford, UK, (1974).
- 10 Satterfield C.N. in "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill, New-York, (1980).
- 11 Balandin A.A., *Adv. Catal.*, **10**, (1958), p. 96 et **19**, (1969), p. 1.
- 12 *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th edition, p. F-181, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, USA, (1983).
- 13 Spivey J.J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**(11), (1987), pp. 2164-2180.
- 14 Moro-Oka Y. and Ozaki A., *J. Catal.*, **5**, (1966), pp. 116-124.
- 15 Roiter V.A., Golodets G.I., Pyatnitskii Yu.I., *Proceedings of the IVth International Congress on Catalysis*, Moscou, (1968), pp. 466-476.
- 16 Fierro J.L.G., de la Banda J.F.G., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **28**(2&3), (1986), pp.265-333.
- 17 Katzer J.R., Schuit G.C.A., Van Hooff J.H.C., *J. Catal.*, **59**, (1979), pp.278-292.
- 18 Gland J.L., Sexton B.A., Fisher G.B., *Surf. Science*, **95**, (1980), pp. 587-602.
- 19 Engel T., Ertl G., *Adv. Catal.*, **28**, (1979), pp. 1-73.

- 20 Engel T., Ertl G., in "Chemical Physicas of Solids Surfaces and Heterogeneous Catalysis", Vol.4, (King D.A, Woodruff D.P. eds), Elsevier, Amsterdam, (1982), p. 73
- 21 Gland J.L., Korchak V.N., *Surf. Science*, **75**, (1978), pp. 733-750.
- 22 Gland J.L., *Surf. Science*, **93**, (1980), pp. 487-514.
- 23 Boreskov G.K., in "Catalysis Science and Technology", Vol.3, (Anderson J.R. and Boudart M. eds), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York, (1982), pp. 39-137.
- 24 Ivanov V., Savchenko V.I., Boreskov G.K., Taylor K., *Kinet. Katal.*, **19**, (1978), p. 210.
- 25 Morgan A.E., Somorjai G.A., *Surf. Science*, **12**, (1968), p. 405.
- 26 Collins D.M., Spicer W.E., *Surf. Science*, **69**, (1977), p. 85.
- 27 Ertl G., in "Catalysis Science and Technology", Vol.4, (Anderson J.R. and Boudart M. eds), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York, (1983), p. 241.
- 28 Stacey M.H., in "Catalysis", Vol.3, (Kemball C. and Dowden D.A. eds), The Chemical Society, Londres, (1980), p.101.
- 29 Il'chenko N.I., Golodets G.I., *J. Catal.*, **39**, (1978), p.57.
- 30 Yu Yao Y.F., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, (1980), p.293.
- 31 Drozdov V.A., Tsyrunikov P.G., Popovskii V.V., Bulgakov N.N., Moroz E.M. and Galeev .G., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **27**(2), (1985), p.425.
- 32 Oh S.H., Mitchell P.J. and Siewert R.M., *J. Catal.*, **132**, (1991), p.287.
- 33 Burch R. and Loader P.K., *Appl. Catal. B*, **5**, (1994), p.149.
- 34 Trimm D.L. and Lam C.W., *Chem. Eng. Sci.*, **35**, (1980), p.1405.
- 35 Cullis C.F., Keene D.E. and Trimm D.L., *J. Catal.*, **19**, (1970), p.378.
- 36 Stein K.S, Feenan J.J., Hofer L.J.E and Anderson R.B., *Bull. 608, Bur. Mines, US Dept. Int.*, (1962), p. 1.
- 37 Stein K.S, Feenan J.J., Thompson G.P., Schultz J.F., Hofer L.J.E and Anderson R.B., *Ind. Eng. Chem.*, **52**, (1960), p. 671.
- 38 Accomazzo M.A. and Nobe N., *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, **4**, (1965), p.425.
- 39 Anshits A.G., Sokolovskii V.D., Boreskov G.K., Davydov A.A., Budneva A.A., Avdeev V.I. and Zakharov I.I, *Kinet. Katal.*, **16**(1), (1975), p. 95.
- 40 Popovskii V.V., *Kinet. Katal.*, **13**(5), (1972), p. 1190.

- 41 Schwartz A., Holbrook L.L. and Wise H., *J. Catal.*, **21**, (1971), p. 199.
- 42 Hiam L., Wise H. and Chaikin S., *J. Catal.*, **9-10**, (1968), p. 273.
- 43 Umstead M.E., Woods F.J. and Johnson J.E., *J. Catal.*, **5**, (1966), p. 293.
- 44 Salnikov V., Sorokina T., Tsyrlunikov P., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **30**(2), (1986), p. 209.
- 45 Ryndin Y.A., Nogin Y.N., Drozdov V.A. and Tsyrlunikov P.G., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **36**(2), (1988), p. 281.
- 46 Wanke S.E., *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, (1973), p. 454.
- 47 Wang W.J., Chen Y.W., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44**(1), (1991), p. 165.
- 48 Amon-Mézière I., Castagna F., Prigent M. and Pentenero A., *SAE Paper n° 950932*, (1995).
- 49 Mabilon G., Durand D. and Courty P., in "Catalysis and Automotive Pollution Control, CaPoC 3", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **96**, (1995), p. 445.
- 50 Moro-Oka Y., Morikawa Y. and Ozaki A., *J. Catal.*, **7**, (1967), p. 23.
- 51 Germain J.E., in "Catalytic Conversion of Hydrocarbons", Academic Press, New-York, (1969).
- 52 Dryakhlov A.S., Golubeva N.N., Kalinkina L.I., Prokhorov V.A., Kisarov V.M. and Kiperman S.L., *Kinet. Katal.*, **22**(2), (1981), p. 403.
- 53 Grant R.B. and Lambert R.M., *J. Catal.*, **92**, (1985), p. 364.
- 54 Khasin A.V., *Kinet. Katal.*, **34**(1), (1993), p. 42.
- 55 Yu Yao Y.F., *J. Catal.*, **87**, (1984), p. 152.
- 56 Adams C.R., Voge H.H., Morgan C.Z. and Armstrong W.F., *J. Catal.*, **3**, (1964), p. 379.
- 57 Ai M., *Bull. Soc. Chim. Jap.*, **43**, (1970), p. 3490.
- 58 Popovskii V., Sazonov V., Bobrova I. and Dobrynkin N., *Kinet. Katal.*, **30**(3), (1989), p. 745.
- 59 Bart J.M., *Thèse*, Nancy I, 1992.
- 60 Marques Da Silva A., Marecot P. and Barbier J., in "Environmental Catalysis 1995", Centi G. *et al.* (Eds), (1995), p. 375.
- 61 Barresi A.A. and Baldi G., *Chem. Eng. Comm.*, **123**, (1993), p. 17.
- 62 Dryakhlov A.S. and Kiperman S.L., *Kinet. Katal.*, **22**(1), (1981), p. 188.
- 63 Dryakhlov A.S. and Kiperman S.L., *Kinet. Katal.*, **22**(1), (1981), p. 193.

- 64 Grin' S.A., Sergeeva T.U., Tenyanko N.V., Gaidai N.A., Gudkov B.S., Dryakhlov A.S. and Kiperman S.L., in "Proc. VIth Int. Symp. Het. Catal.", Sofia, (1987), p. 306 (prt. 1) et *Kinet. Katal.*, **31**(2), (1990), p. 395.
- 65 Ukharskii A.A. and Berman A.D., *Kinet. Katal.*, **33**(5&6), (1981), p. 1101.
- 66 Ukharskii A.A. and Berman A.D., *Kinet. Katal.*, **33**(5&6), (1981), p. 1107.
- 67 Qiquan Y., Yun J. and Fajun S., *J. Environ. Sci. (China)*, **2**(2), (1990), p.41.
- 68 Barresi A.A., Mazzarino I. and Baldi G., *Can. J. Chem. Eng.*, **70**(2), (1992), p.286.
- 69 Barresi A.A., Pommereul J., Pelissero M. and Baldi G., *Odours&VOC's J.*, **1**(5), (1996), p.407.
- 70 Gangwal S.K., Mullins M.E, Spivey J.J. Caffrey P.R. and Tichenor B.A., *Appl. Catal.*, **36**, (1988), p. 231.
- 71 Gangwal S.K. and Rogers T.N., *Catalysis 1987*, (Ward J.W. ed.), Elsevier, Amsterdam, (1988), p. 671.
- 72 Matsukata M., Okanari E., Kikuchi R. and Morita Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **34**(1), (1991), p. 36.
- 73 Liang J.J. and Weng H.S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, (1993), p. 2563.
- 74 Chang C.C. and Weng H.S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, (1993), p. 2930.
- 75 Vigneron S and Hermia J., *Catal. Today*, **17**, (1993), p. 349.
- 76 Blanco J., Avila P., Bahamonde A., Alvarez E., Sanchez B and Romero M., *Catal. Today*, **29**, (1996), p. 437.
- 77 Carnö J., Björnbom E. and Järas S., in "Environmental Catalysis 1995", Special Supplement "Recent Research Report", (1995), p. 5.
- 78 Engler B.H., Leyrer J., Lox E.S. and Ostgathe K., "Catalysis and Automotive Pollution Control, CaPoC 3", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **96**, (1995), p. 529.
- 79 Lox E.S., Engler B.H., Glück K.H., Leyrer J and Teyssset O., Congrès SIA, Paris, 13 et 14/04/1993.
- 80 Noordally E, Richmond J.R. and Tahir S.F., *Catal. Today*, **17**, (1993), p. 359.
- 81 Agarwal S.K., Spivey J.J. and Butt J.B., *Appl. Catal A*, **81**, (1992), p. 239.
- 82 Barresi A.A. and Baldi G., *Chem. Eng. Sci.*, **47**(8), (1992), p. 1943.
- 83 Barresi A.A. and Baldi G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, (1994), p. 2964.

- 84 Mazzarino I and Barresi A.A., *Catal Today*, **17**, (1993), p. 335.
- 85 Palazzolo M.A., Steinmetz J.I., Lewis D.L. and Beltz J.F., in "Parametric evaluation of VOC/HAP destruction via catalytic incinerations", (1985), US Environmental Protection Agency, Report n° EPA/600/2-85/041.
- 86 Pyatniskii Y.I. and Skorbilina T.G., *Kinet. Katal.*, **21**(2), (1980), p. 451.
- 87 Yu Yao Y.F., *J. Catal.*, **28**, (1973), p. 139.
- 88 Yu Yao Y.F. and Kummer J.T., *J. Catal.*, **28**, (1973), p. 124.
- 89 Moro-Oka Y., Morikawa K. and Ozaki A., *J. Catal.*, **7**, (1967), p. 23.
- 90 Che M. and Bennett C.O., *Adv. Catal.*, **36**, (1989), pp. 55-160.
- 91 Hanson F.V. and Boudart M., *J. Catal.*, **53**, (1978), p. 56.
- 92 Marshneva V., Boreskov G.K., Pankratova G. and Solomennikov A., *Kinet. Katal.*, **23**, (1982), p. 1349.
- 93 Boitiaux J.P., *Rev. Inst. Fr. Pet.*, **48**(5), (1993), p. 527.
- 94 Herskowitz M., Holliday M., Cutlip M.B. and Kenney C.N., *J. Catal.*, **74**, (1982), p. 408.
- 95 McCarthy E., Zahradnik J., Kuczynski G.C. and Carberry J.J., *J. Catal.*, **39**, (1975), p. 29.
- 96 Cant N.W., Hicks P.C. and Lennon B.S., *J. Catal.*, **54**, (1978), p. 372.
- 97 Tokoro Y., Hori K., Nagira T., Uchijima T. and Yoneda Y., *J. Chem. Soc. Jap.*, **12**, (1979), p. 1646.
- 98 Otto K; Andino J.M. and Parks C.L., *J. Catal.*, **131**, (1991), p. 243.
- 99 Otto K., *Langmuir*, **5**, (1989), p. 1364.
- 100 Hicks R.F., Qi H., Young M.L., Lee R.G., Han W.J. and Kooh A.B., *Chem. Eng. Sci.*, **45**(8), (1990), p. 2647.
- 101 Völter J., Lietz G., Spindler H. and Lieske H., *J. Catal.*, **104**, (1987), p. 375.
- 102 Hubbard C.P., Otto K., Gandhi H.S. and Ng K.Y.S., *J. Catal.*, **139**, (1993), p. 268.
- 103 Duprez D., *J. Chim. Phys.*, **92**, (1995), p. 1952.
- 104 Taha R. and Duprez D., *J. Chim. Phys.*, **92**, (1995), p. 1307 et Taha R., *Thèse*, Poitiers, (1994).
- 105 Carballo L.M. and Wolf E.E., *J. Catal.*, **53**, (1978), p. 366.
- 106 Fakche A., *Thèse*, Poitiers, (1991).

- 107 Kobayashi M., Andino J.M., Kanno T., Konoshi A. and Takeda H.,
React. Kinet. Catal. Lett., **37**, (1988), p. 89.
- 108 Hicks R.F., Qi H., Young M.L., Lee R., *J. Catal.*, **122**, (1990), p. 280 et p. 295.
- 109 Carberry J.J., *Acc. Chem. Res.*, **18**, (1985), p.358.
- 110 Papaefthimiou P., Ioannides T. and Verykios X.E., in "Environmental Catalysis 1995",
Centi G. *et al.* (Eds), (1995), p. 563.

PARTIE B

RESULTATS -DISCUSSION

CHAPITRE I

REACTIVITE DES HYDROCARBURES

| | |
|--|------------|
| I. Introduction : | 59 |
| II. Oxydation des alcanes : | 60 |
| II.A. Influence de la longueur de chaîne des n-alcanes : | 60 |
| II.B. Influence de la ramification : | 63 |
| III. Oxydation des alcènes : | 69 |
| III.A. Influence de la longueur de chaîne des 1-alcènes : | 69 |
| III.B. Influence du taux de ramification : | 71 |
| III.C. Cas particulier des alcènes doubles ou diènes : | 73 |
| IV. Oxydation des composés oxygénés aliphatiques : | 74 |
| V. Oxydation des composés aromatiques : | 77 |
| V.A. Oxydation des composés monoaromatiques : | 77 |
| V.A.1. Rappels de réactivité : | 77 |
| V.A.2. Oxydation des cycloalkyl- et n-alkylbenzènes : | 77 |
| V.A.3 Oxydation des alkylbenzènes très encombrés : | 79 |
| V.A.4 Oxydation des polyméthylbenzènes : | 80 |
| V.A.5. Oxydation de dérivés oxygénés aromatiques : | 81 |
| V.B. Oxydation des composés polycycliques et polyaromatiques : | 83 |
| V.B.1. Oxydation des dérivés du naphtalène : | 83 |
| V.B.2. Oxydation d'autres composés polycycliques et /ou aromatiques : | 85 |
| V.B.3. Oxydation de dérivés oxygénés de composés polyaromatiques : | 86 |
| VI. Oxydation en température programmée d'hydrocarbures très lourds : | 89 |
| VI.A. Introduction : | 89 |
| VI.B. Résultats : | 90 |
| VI.B.1. Courbes de conversion des hydrocarbures : | 90 |
| VI.B.2. Synthèse et interprétation des résultats : | 92 |
| VI.C. Conclusions : | 101 |
| VII. Conclusion : | 102 |

I. Introduction :

L'objectif de chapitre est d'étudier l'oxydation de différentes classes d'hydrocarbures dont la structure chimique est représentative de celles que l'on peut rencontrer dans un gaz d'échappement Diesel réel. Le catalyseur choisi est à base de métal noble (Pt) de teneur pondérale voisine de celle rencontrée dans les pots catalytiques industriels.

La première partie des résultats présentés dans ce chapitre a été obtenue à l'aide d'un montage décrit dans la partie expérimentale en page 186. Rappelons simplement que la concentration de l'hydrocarbure est de 1500 ppmC, la pression partielle en oxygène est 20% et que le catalyseur est à base de platine supporté sur alumine γ avec une teneur de 1%. Le prétraitement du catalyseur avant test consiste en une réduction à 500°C pendant deux heures sous hydrogène pur puis remise à l'air à la température ambiante. Les courbes de conversion sont décrites en montée de température (sauf exception précisée et qui concerne en général des hydrocarbures lourds ayant une forte tendance à se condenser).

La montée de température démarre généralement vers 100°C et s'effectue par palier de 10 à 15 minutes à chaque changement de température. La décision d'augmenter la température est prise lorsque la conversion reste inchangée après deux injections de l'effluent qui sort du réacteur dans le chromatographe. **Chaque injection est séparée d'environ 8 à 10 minutes de l'injection suivante.** On décrit ainsi toute la courbe de conversion entre 0 et 100%.

La conversion est calculée comme étant le rapport entre la concentration de l'hydrocarbure étudié dans l'effluent à une température T et la concentration de l'hydrocarbure en sortie du vaporiseur qui est régulièrement contrôlée à l'aide du by-pass. Une conversion de 100% correspond donc à une absence de pic de l'hydrocarbure étudié sur le chromatogramme. Il est donc important de noter que la conversion de l'hydrocarbure est supposée totale en l'absence d'autres pics sur le chromatogramme mais, dans certains cas, des intermédiaires d'oxydation ont pu être observés par chromatographie et identifiés, après piégeage à froid, par spectrométrie de masse. Le détail des résultats figurera dans le chapitre II.

La deuxième partie des résultats présentés dans ce chapitre a été obtenue sur des hydrocarbures particulièrement lourds susceptibles de se trouver en partie dans la fraction organique soluble des particules Diesel. Un montage de test particulier a été utilisé (oxydation en température programmée), la faible volatilité de ces composés ayant posé des problèmes insurmontables avec le montage précédemment décrit.

II. Oxydation des alcanes :

II.A. Influence de la longueur de chaîne des n-alcanes :

Comme nous l'avons rappelé dans la partie bibliographique, l'influence du nombre d'atomes de carbone d'un n-alcane sur sa réactivité en conditions d'oxydation totale n'a guère été étudiée pour les composés possédant plus de cinq à six atomes de carbone.

La figure 1 représente nos résultats obtenus pour des n-alcanes possédant entre 6 et 20 atomes de carbone. Il apparaît clairement que la conversion des n-alcanes augmente avec la longueur de chaîne pour les alcanes possédant moins de 10 atomes de carbone. Au-delà, il semble que les n-alcanes présentent des propriétés d'oxydabilité quasi-identiques de sorte que l'on obtient des courbes de conversion du décane, du n-C₁₆ et du n-C₂₀ pratiquement superposables.

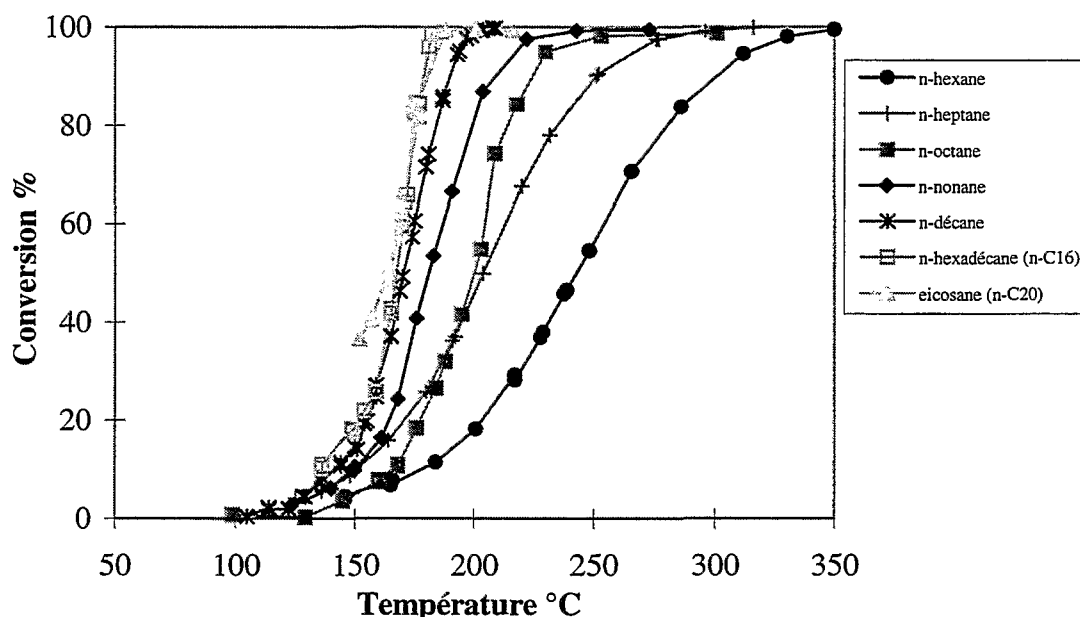


Figure 1 : Courbes de conversion des alcanes linéaires (HC=1500 ppmC, O₂=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h⁻¹).

Pour des raisons pratiques la courbe de conversion du n-C₂₀ a été obtenue en descente de température afin d'éviter au maximum la condensation capillaire dans la porosité du support. En effet, étant donné son haut poids moléculaire, cet hydrocarbure est peu volatile ce qui nécessite de le vaporiser à une température de l'ordre de 115°C pour obtenir la pression partielle souhaitée. Il n'a donc pas été possible de déterminer sa courbe de conversion en partant depuis les basses températures car des pores saturés en hydrocarbure limitent la diffusion de l'oxygène donc retardent l'oxydation de cet hydrocarbure. On a également vérifié avec un alcane plus léger tel que le décane, que la courbe de conversion obtenue en montée de température est identique à celle obtenue en

descente de température à cause de la durée des paliers isothermes qui permet de bien atteindre l'équilibre à chaque palier.

Si on considère que la température de light-off (T_{10}), c.-à-d. la température nécessaire à la conversion de 50 % de l'hydrocarbure de départ ⁽¹⁾, est un paramètre simple permettant de donner une bonne indication de l'oxydabilité globale d'un hydrocarbure, la figure 2 montre alors que dans nos conditions d'oxydation, la T_{10} des n-alcanes diminue fortement de l'hexane au décane puis se stabilise à une valeur de l'ordre de 165°C.

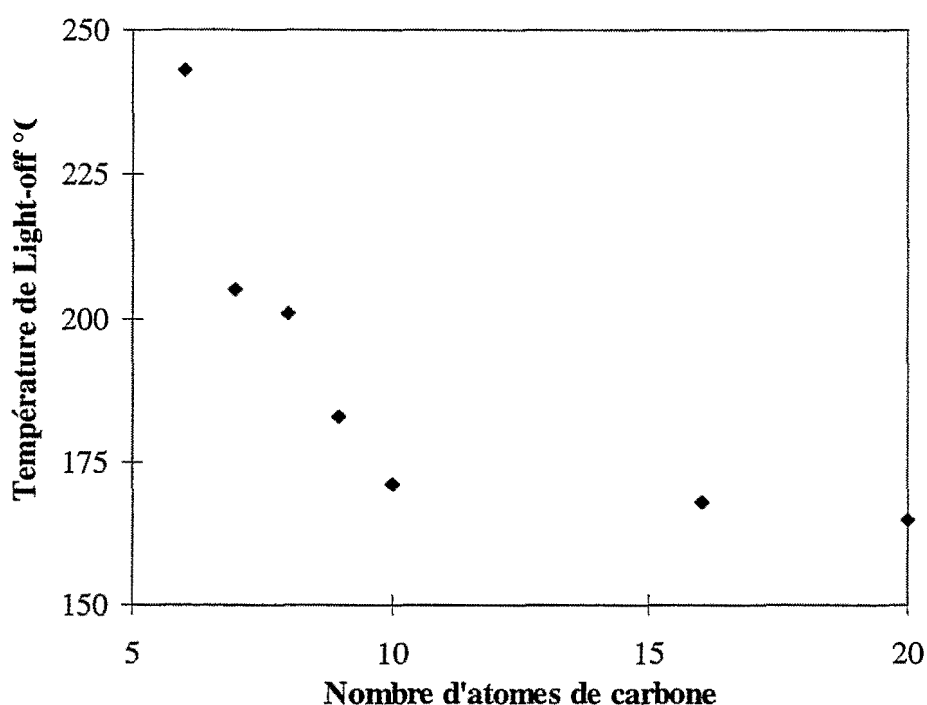


Figure 2 : Température de light-off des n-alcanes (HC=1500 ppmC, O₂=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h⁻¹).

La T_{10} est un paramètre qui dépend fortement des conditions expérimentales et en particulier du métal noble de la phase active (nature, teneur, dispersion) et de la vitesse spatiale horaire (VVH). Elle se révèle néanmoins d'un usage assez pratique pour peu qu'elle soit utilisée avec précaution (car on se situe à un taux de conversion assez élevé puisqu'égal à 50%).

⁽¹⁾ On utilise également parfois la terminologie T_{50} pour désigner la température de light-off. Dans la suite, nous donnerons notre préférence au terme anglo-saxon qui est devenu un terme générique dans le domaine de la catalyse de dépollution des gaz d'échappement.

La figure 3 représente une corrélation entre les valeurs de T_{lo} que nous avons trouvées et le potentiel d'ionisation I de Franck-Condon ($R + e^- \rightarrow R^{+\bullet} + 2e^-$) des n -alcane [2]. Les valeurs de T_{lo} des alcanes les plus légers, méthane, éthane et propane sont tirées d'une étude sur des hydrocarbures légers effectuée dans des conditions expérimentales voisines des nôtres [1]. Dans la figure 3, elles sont marquées du symbole (*).

On constate que l'oxydabilité des n -alcane se corrèle plutôt bien avec le potentiel d'ionisation. Rappelons que l'adsorption des alcanes est dissociative et nécessite donc la rupture d'une liaison C-H.

Il est généralement admis (cf. partie bibliographique) que c'est la rupture de cette liaison qui est la première étape et l'étape limitante de l'oxydation des alcanes [3]. Cette rupture mène à la formation intermédiaire d'un alcène qui réagit par la suite avec l'oxygène.

Lors de l'adsorption dissociative de l'oxygène, des électrons sont transférés du métal vers l'oxygène pour former les espèces hautement réactives O^- et O_2^- . Une partie de ces électrons pourraient provenir de l'adsorption de l'hydrocarbure. Le potentiel d'ionisation étant une mesure de l'aptitude que possède un hydrocarbure à céder un électron, il semble que l'on puisse établir un parallèle entre oxydabilité et potentiel d'ionisation [1].

Nos résultats obtenus sur les n -alcane semblent à priori vérifier cette interprétation mais on peut également envisager que les alcanes courts s'adsorbent plus difficilement que les alcanes longs et que l'augmentation de longueur de chaîne permette de favoriser l'étape d'adsorption déshydrogénante du mécanisme d'oxydation.

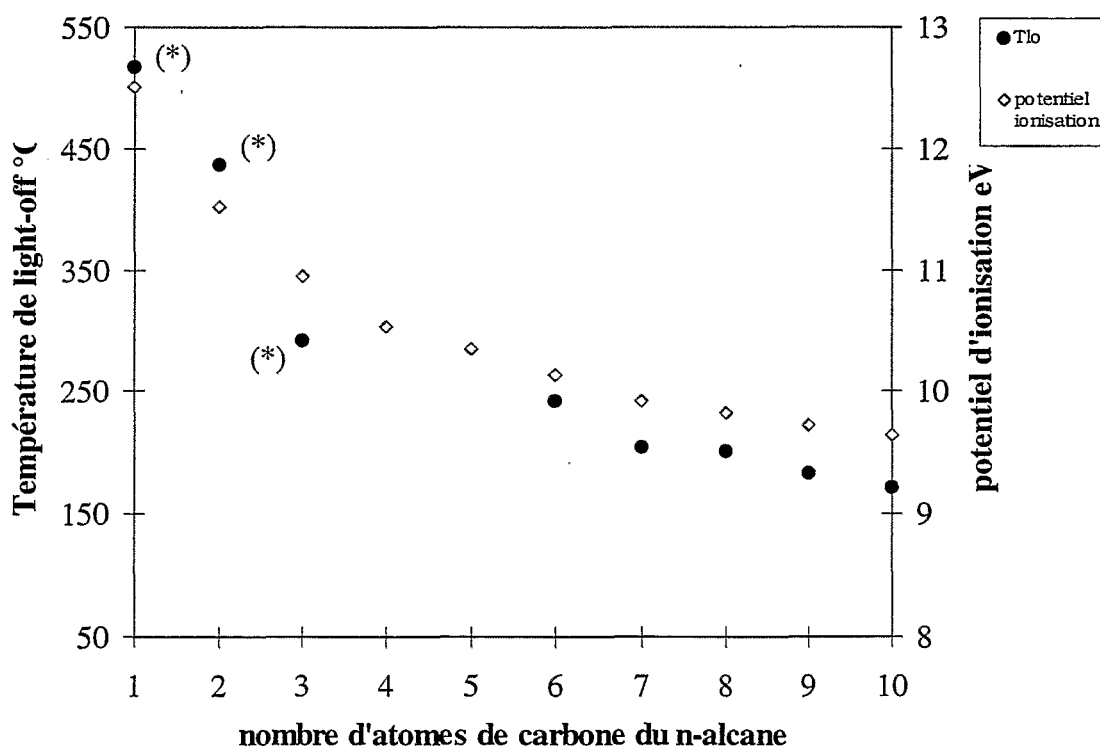


Figure 3 : Corrélation température de light-off / potentiel d'ionisation pour divers n-alcane.

II.B. Influence de la ramification :

Pour les alcanes possédant 6, 7, 8, 9 et 16 atomes de carbone, nous nous sommes intéressés au comportement de différents isomères possédant des taux de ramification plus ou moins importants.

Rappelons que les n-alcanes ($n > 1$) ne contiennent que deux types d'atomes de carbone, deux sont primaires, tous les autres étant secondaires. La ramification des n-alcanes permet de faire apparaître des atomes de carbone tertiaires et quaternaires. Dans notre étude, nous nous sommes limités cependant à la substitution des atomes d'hydrogène de la chaîne linéaire uniquement par un ou plusieurs groupements **méthyles**. Les figures 4 à 8 représentent l'effet de la ramification sur la conversion de différentes familles de n-alcanes.

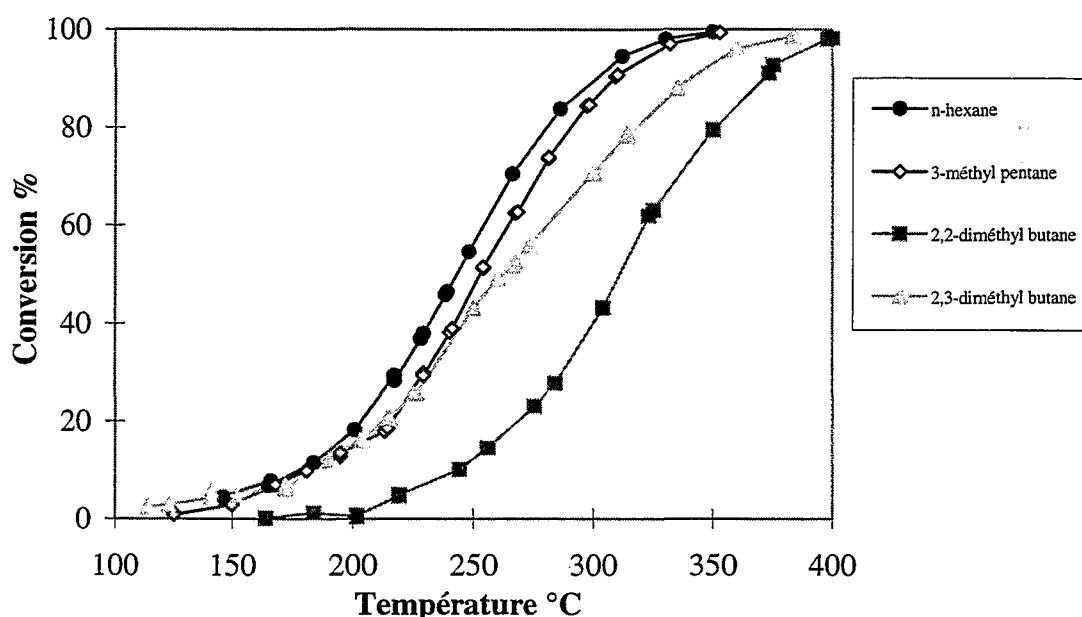


Figure 4 : Influence de la ramification sur l'oxydation d'alcanes à 6 atomes de carbone ($HC=1500$ ppmC, $O_2=20\%$, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, $VVH = 200000\ h^{-1}$).

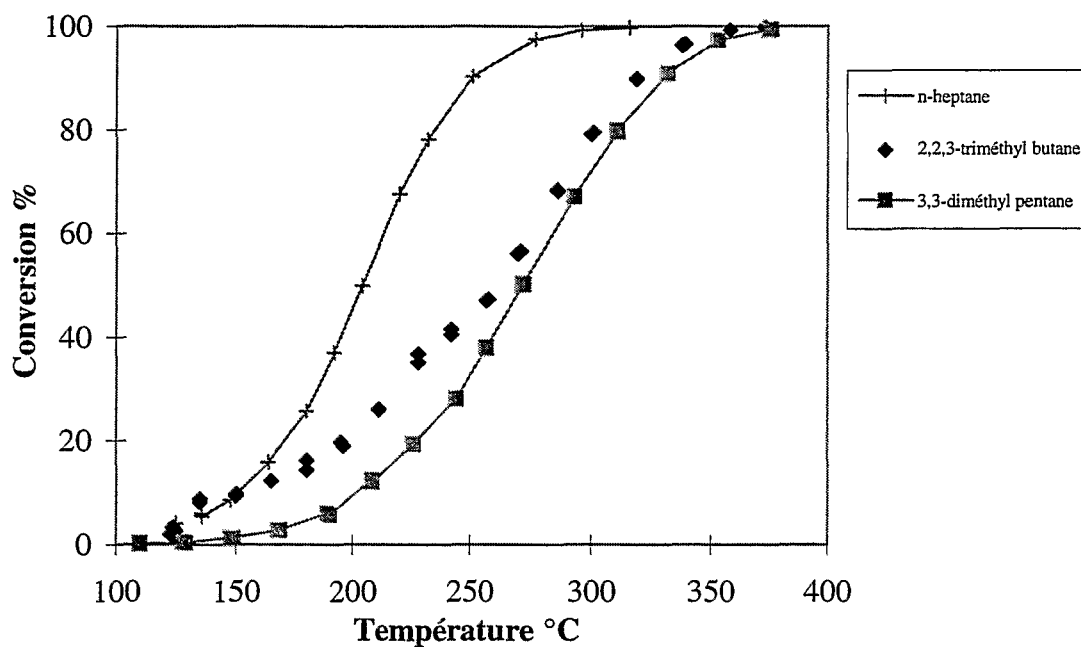


Figure 5 : Influence de la ramification sur l'oxydation d'alcane à 7 atomes de carbone (HC=1500 ppmC, O₂=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h⁻¹).

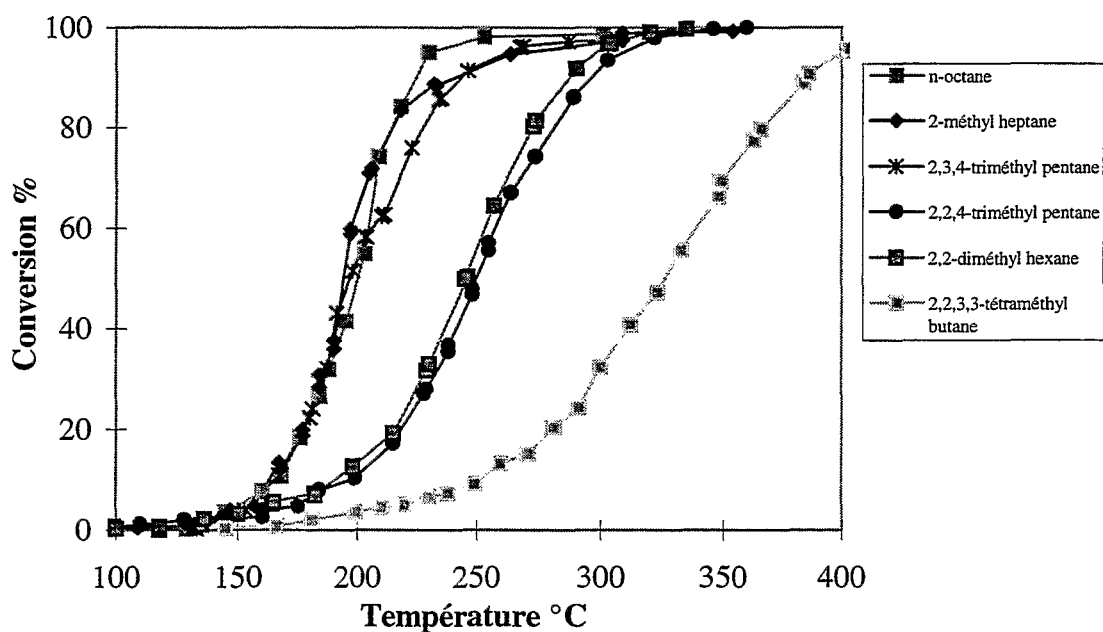


Figure 6 : Influence de la ramification sur l'oxydation d'alcane à 8 atomes de carbone (HC=1500 ppmC, O₂=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h⁻¹).

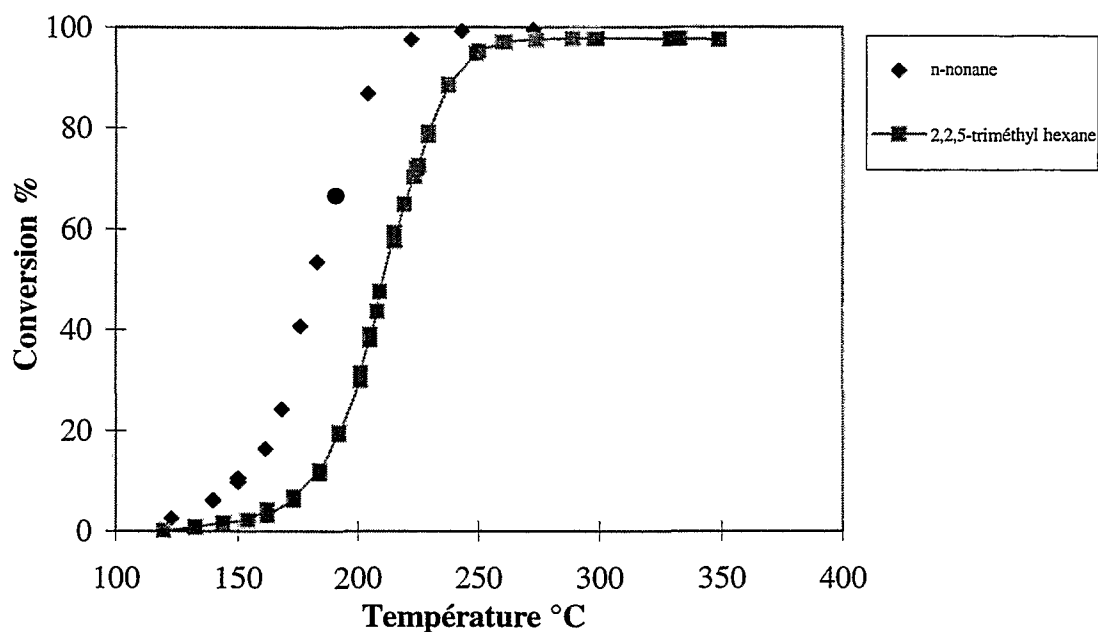


Figure 7 : Influence de la ramification sur l'oxydation d'alcanes à 9 atomes de carbone (HC=1500 ppmC, $O_2=20\%$, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h^{-1}).

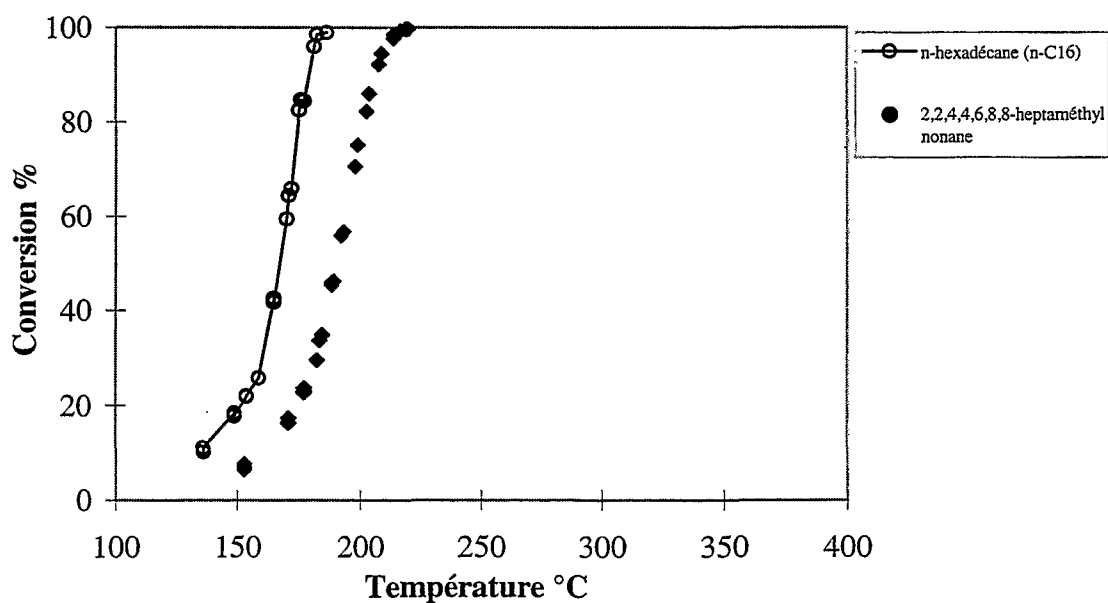


Figure 8 : Influence de la ramification sur l'oxydation d'alcanes à 16 atomes de carbone (HC=1500 ppmC, $O_2=20\%$, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h^{-1}).

Il apparaît clairement que selon l'alcane, la T_{10} est très dépendante du taux de ramification et *ce d'autant plus que la longueur de chaîne de l'alcane est courte* (voir tableau 1 et figure 9).

De façon plus générale **il semble que l'oxydation d'un alcane soit d'autant moins facile qu'il est substitué par des groupements méthyles en grand nombre.**

En d'autres termes, un très faible nombre ou une absence de groupements $-CH_2-$ ou $-CH-$ (c.-à-d. d'atomes de carbone secondaire et tertiaire au sein du squelette carboné) se traduit par une oxydabilité beaucoup plus faible.

Contrairement aux n-alcane, il n'est pas possible d'établir de corrélation entre le potentiel d'ionisation et l'oxydabilité comme le montre le tableau 1.

Tableau 1 : Température de light-off et potentiel d'ionisation des alcanes ramifiés.

| Hydrocarbure | T_{10} (°C) | Potentiel d'ionisation (eV) |
|----------------------------|---------------|-----------------------------|
| n-hexane | 243 | 10,13 |
| 3-méthyl pentane | 254 | 10.08 |
| 2,3-diméthyl butane | 260 | 10.02 |
| 2,2-diméthyl butane | 312 | 10.06 |
| n-octane | 202 | 9.82 |
| 2-méthyl heptane | 195 | 9.84 |
| 2,2,4-triméthyl pentane | 250 | 9.86 |
| 2,2,3,3-tétraméthyl butane | 322 | 9.8 |

Il semble donc que le potentiel d'ionisation ne soit fonction que *du nombre d'atomes de carbone* de la molécule. De fortes variations du taux de ramification n'influent quasiment pas sur la valeur de I.

On peut donc envisager que dans le cas des molécules très ramifiées, la présence d'un plus grand nombre de types d'atomes de carbone (voir le tableau 3) modifie suffisamment la réactivité des liaisons C-C et C-H de telle sorte que l'ionisabilité des molécules puisse être négligée.

Ainsi on remarque que les molécules qui présentent un grand nombre de groupements $-CH_2-$ s'oxydent à une température beaucoup plus basse que les molécules fortement substituées.

A partir des données du tableau 1, on peut tracer la figure 9 qui montre une corrélation entre la température de light-off et le pourcentage total d'atomes de carbone secondaire et tertiaire de plusieurs familles d'alcane (C_6 à C_{16}). On observe une assez bonne corrélation dès que ce rapport est supérieur à 20%. Par ailleurs, la pente des droites obtenues est différente selon les alcanes. Plus l'alcane est court plus la pente est élevée ce qui indique que l'incidence de la ramification est beaucoup plus importante sur les alcanes à courte chaîne que sur les alcanes à chaîne plus longue.

Les points situés à des rapports faibles (< 30%) correspondent aux alcanes qui possèdent un ou plusieurs atomes de carbone quaternaires donc aux alcanes fortement ramifiés ; ils ne se sont pas alignés avec les droites établies.

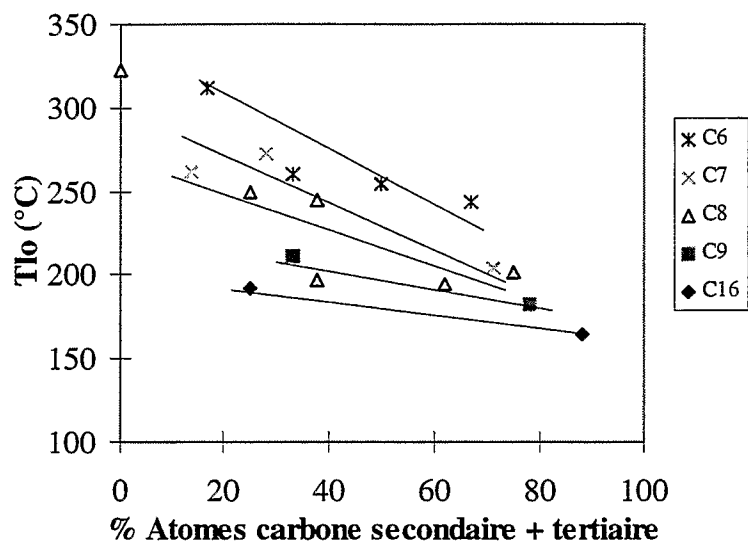


Figure 9 : Corrélation Tlo - structure des alcanes ramifiés

On peut alors penser que ces alcanes très ramifiés ont un mécanisme d'oxydation qui diffère sensiblement de celui de leurs homologues plus faiblement substitués.

En effet, si l'on admet que le mécanisme d'oxydation des alcanes fait intervenir un alcène intermédiaire, alors la molécule d'alcane doit posséder au moins deux atomes de carbone consécutifs portant chacun au moins un atome d'hydrogène (c.-à-d. deux atomes de carbone secondaires et/ou tertiaires) de manière à pouvoir subir l'étape d'adsorption déshydrogénante telle que décrite par Duprez [4].

Si l'alcane ne possède pas deux atomes de carbone déshydrogénables consécutifs, alors la formation d'un alcène intermédiaire est défavorisée. En effet, la rupture d'une liaison C-H dans un groupement méthyle est plus difficile que dans un groupement $-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}-$ si l'on se base sur les valeurs d'énergies de liaison C-H dans un alcane (voir tableau 3). Le mécanisme pourrait alors passer directement par une rupture de liaison C-C en première étape ou par une isomérisation du squelette carboné préalable à l'oxydation.

Tableau 2: Valeurs d'énergie de liaisons C-H d'après [5-6] :

| Type de liaison C-H | Molécule | Énergie de liaison (kJ.mol ⁻¹) à 298 K |
|---------------------|--|---|
| Primaire | C ₂ H ₆ | 423 |
| Secondaire | C ₃ H ₈ / n-C ₄ H ₁₀ | 413 / 411 |
| Tertiaire | i-C ₄ H ₁₀ | 403 |

Tableau 3 : Relation structure-réactivité dans l'oxydation des alcanes

| Formule développée | Hydrocarbure | Nombre d'atomes de carbone | T ₁₀ °C | Nombre d'atomes de | |
|--------------------|---------------------------------|----------------------------|--------------------|----------------------------|------------------------------|
| | | | | C primaire C secondaire | C tertiaire C quaternaire |
| | n-hexadécane | 16 | 165 | 2 14 | 0 0 |
| | 2,2,4,4,6,8,8-heptaméthylnonane | 16 | 192 | 9 3 | 1 3 |
| | n-nonane | 9 | 183 | 2 7 | 0 0 |
| | 2,2,5-triméthylhexane | 9 | 211 | 5 2 | 1 1 |
| | n-octane | 8 | 202 | 2 6 | 0 0 |
| | 2-méthylheptane | 8 | 195 | 3 4 | 1 0 |
| | 2,3,4-triméthylpentane | 8 | 197 | 5 0 | 3 0 |
| | 2,2,4-triméthylpentane | 8 | 250 | 5 1 | 1 1 |
| | 2,2-diméthylhexane | 8 | 245 | 4 3 | 0 1 |
| | 2,2,3,3-tétraméthylbutane | 8 | 322 | 6 0 | 0 2 |
| | n-heptane | 7 | 204 | 2 5 | 0 0 |
| | 2,2,3-triméthylbutane | 7 | 262 | 5 0 | 1 1 |
| | 3,3-diméthylpentane | 7 | 272 | 4 2 | 0 1 |
| | n-hexane | 6 | 243 | 2 4 | 0 0 |
| | 3-méthylpentane | 6 | 254 | 3 2 | 1 0 |
| | 2,2-diméthylbutane | 6 | 312 | 4 1 | 0 1 |
| | 2,3-diméthylbutane | 6 | 260 | 4 0 | 2 0 |

III. Oxydation des alcènes :

III.A. Influence de la longueur de chaîne des 1-alcènes :

De la même façon qu'avec les alcanes nous nous sommes intéressés à l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur l'oxydabilité des n-alcènes de C₆ à C₁₀. En effet, l'étude des alcanes a montré que l'oxydabilité est liée à l'aptitude à subir une étape de déshydrogénation pour former un alcène intermédiaire. Il nous est apparu fort intéressant de savoir si le comportement des alcènes à grande longueur de chaîne correspondait à celui d'un alcane long ou s'il était spécifique en raison de la présence de la double liaison. Cela revient à déterminer si l'oxydation du n-alcène est gouvernée par la présence de la double liaison ou si la présence d'une chaîne alkyle permet à l'alcène de subir également une étape de déshydrogénation. A ce titre, il nous a semblé opportun d'évaluer le comportement du cyclohexène, qui pourrait présenter des propriétés de déshydrogénation différentes en raison de la chaîne alkyle cyclique (cf. figure 10) .

Les résultats obtenus sont assez remarquables puisque l'on constate un comportement identique des alcènes linéaires et du cyclohexène.

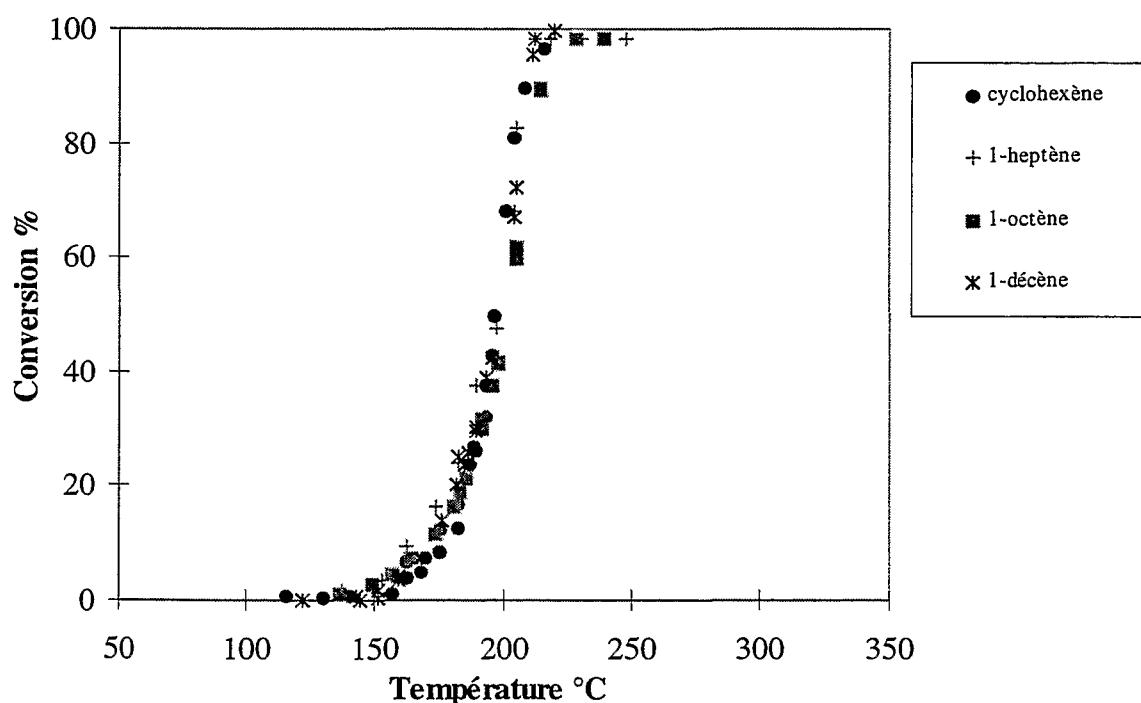


Figure 10 : Courbes de conversion des alcènes linéaires (HC=1500 ppmC, O₂=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h⁻¹).

Si on compare ces courbes à celles des alcanes linéaires possédant un nombre d'atomes de carbone équivalent, il apparaît que :

- le cyclohexène s'oxyde à une température sensiblement inférieure à celle du n-hexane (200 contre 243°C) ;
- le 1-heptène et le 1-octène s'oxydent sensiblement à la même température que les n-alcanes correspondants ;
- le 1-décène s'oxyde à une température sensiblement supérieure au n-décane (200 contre 167°C).

La présence de la double liaison semble donc gouverner complètement la vitesse d'oxydation car, contrairement aux alcanes, la longueur de chaîne semble ne pas avoir d'importance. Dans le cas des alcènes, la chaîne carbonée présente déjà une insaturation et peut ainsi s'adsorber par une liaison π sur le métal, ce qui diffère sensiblement du cas des alcanes où c'est justement l'étape d'adsorption qui est primordiale.

Ces résultats sont légèrement différents de ceux obtenus avec les alcènes très courts tels que l'éthylène et le propène dans les travaux de Bart [1] qui montrent un écart de réactivité de l'ordre de 20 °C entre ces deux hydrocarbures, le propène étant celui des deux qui s'oxyde le plus facilement. Comparativement aux alcanes correspondants, Bart trouve que ces alcènes s'oxydent beaucoup plus facilement (environ 200°C d'écart pour l'éthylène par rapport à l'éthane et 100°C entre le propène et le propane), ce qui montre que l'éthane et le propane sont des molécules difficilement déshydrogénables donc plus difficiles à oxyder. Par ailleurs la présence de la double liaison dans les molécules de propène et d'éthylène facilite leur adsorption par rapport aux alcanes correspondants.

Des résultats antérieurs de Yu Yao [7] mentionnent également une réactivité comparable du propène et du 1-hexène ce qui semble confirmer que c'est bien la présence de la double liaison qui gouverne l'oxydation.

Ainsi, l'oxydation des alcènes longs se révèle **insensible** à la longueur de chaîne.

Si l'on compare la réactivité des alcanes et des alcènes linéaires en fonction de la longueur de chaîne on constate que pour les molécules très courtes, la présence d'une insaturation permet une meilleure adsorption et donc l'oxydation de l'alcène est plus facile que celle de l'alcane correspondant. Dans le cas des molécules plus longues, l'adsorption des alcènes est toujours aussi forte et indépendante de la longueur de chaîne mais les alcanes correspondants s'oxydent d'autant plus facilement que la chaîne est longue. L'oxydation devient gouvernée par la réactivité de l'alcane, l'effet de l'insaturation n'étant plus prépondérant. La transition de comportement relatif alcane-alcène se situe au niveau des hydrocarbures à 7 ou 8 atomes de carbone dans nos conditions de pression partielle en oxygène et hydrocarbure.

Par ailleurs dans le cas des molécules faiblement adsorbées, tels que les alcanes légers, la surface du métal est couverte en majorité par l'oxygène et l'oxydation est rendue difficile à la fois par la faible réactivité de l'alcane mais aussi par la compétition d'adsorption avec l'oxygène qui est défavorable à l'hydrocarbure. En augmentant la longueur de chaîne, la compétition d'adsorption reste élevée mais la réactivité de l'hydrocarbure augmente par sa plus grande capacité à se déshydrogéner.

Le comportement des alcènes est différent. Avec les alcènes courts, l'augmentation de l'adsorption par rapport à l'alcane correspondant suffit à expliquer la plus grande réactivité de l'éthylène et du propène par rapport à l'éthane et au propane. Avec les alcènes plus longs, l'adsorption est toujours élevée mais l'oxydabilité de la molécule est indépendante de la longueur de chaîne bien que l'on puisse s'attendre, comme pour les alcanes que la réactivité de la chaîne carbonée augmente. On est donc amené à considérer que l'oxydation des n-alcènes long est inhibée par la présence de la double liaison. Celle ci entraîne une adsorption forte qui inhibe celle de l'oxygène.

Il est donc fort probable que la différence de comportement avec les alcanes équivalents s'explique par la forte adsorption des alcènes qui entrent en compétition avec l'oxygène mais également avec leur propre adsorption (ordres négatifs d'oxydation des alcènes, ordre positif de l'oxygène, Yu Yao [7], Schwartz [8]).

III.B. Influence du taux de ramification :

En complément des essais effectués avec les alcènes linéaires, il apparaissait important d'évaluer la réactivité d'autres alcènes présentant des propriétés physico-chimiques différentes en terme de réactivité et de force d'adsorption. Les alcènes très ramifiés nous sont apparus comme des hydrocarbures possédant de telles propriétés.

La figure 11 représente les résultats de conversion obtenus avec des isomères ramifiés du 1-hexène, 1-heptène et 1-octène. A titre de comparaison on a fait figurer les résultats du 1-octène que l'on peut considérer comme un hydrocarbure représentatif du comportement des alcènes linéaires terminaux.

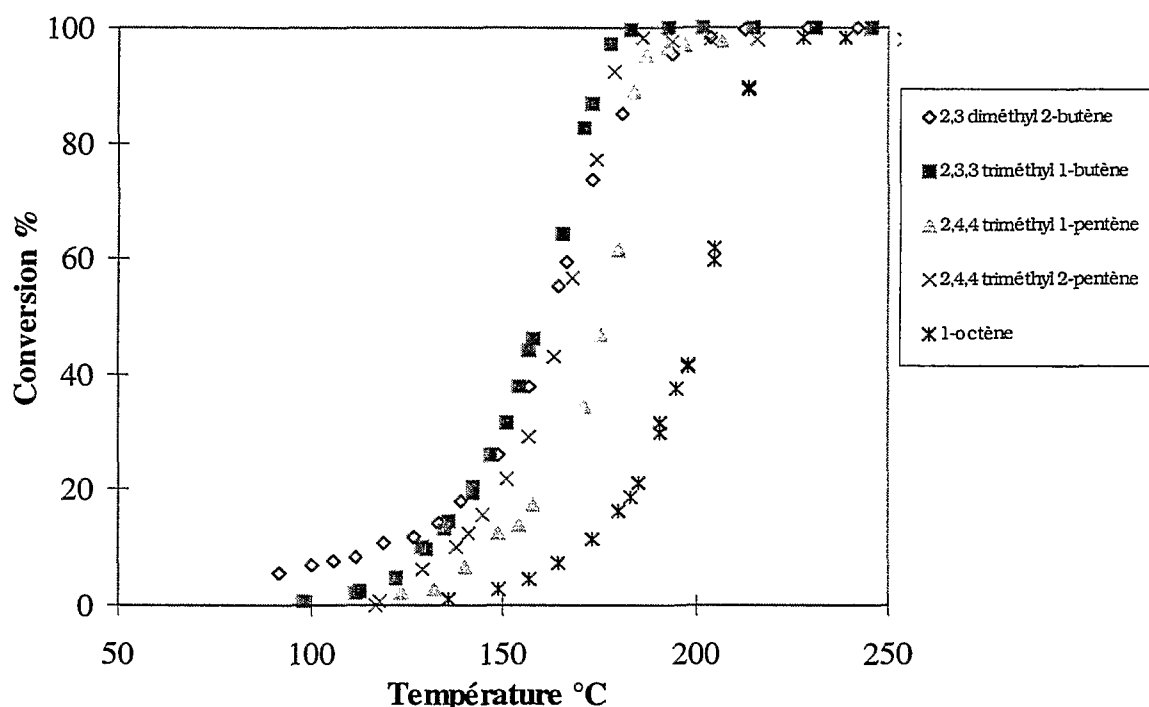


Figure 11 : Courbes de conversion d'alcènes de 6 à 8 atomes de carbone fortement ramifiés (HC=1500 ppmC, O₂=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h⁻¹).

Il apparaît très clairement qu'il existe un très fort effet de la substitution sur le comportement en oxydation. Dans les quatre cas étudiés, qui correspondent à un taux élevé de substitution des atomes de carbones sp² de la double liaison, il y a toujours au moins deux substituants portés par un de ces deux atomes de carbone.

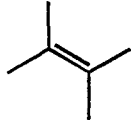
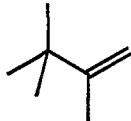
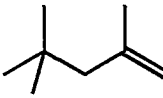
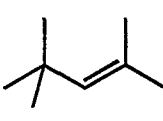
On constate ainsi (cf. tableau 4) que dans le cas du 2,3 diméthyl 2-butène (quatre substituants méthyles sur la double liaison), du 2,3,3 triméthyl 1-butène (un substituant méthyle et un substituant tertiobutyl en position *gem* sur la double liaison) et du 2,4,4 triméthyl 2-pentène (deux substituants méthyles en position *gem* et un substituant tertiobutyl sur la double liaison) l'oxydabilité de ces hydrocarbures est fortement accrue, leur température de light-off se situe entre 160 et 166°C soit environ 40°C de moins que les alcènes terminaux.

Dans le cas du 2,4,4 triméthyl 1-pentène (un substituant alkyle et un substituant méthyle en position *gem*), la température de light-off est légèrement plus élevée (176°C).

On peut donc conclure que l'oxydabilité globale des alcènes fortement substitués de la molécule augmente fortement par rapport à celles des alcènes terminaux. Ce résultat peut paraître surprenant dans la mesure où la présence de groupements alkyles sur la double liaison devrait avoir tendance à augmenter la force d'adsorption par effet inductif donneur. On peut donc penser que c'est l'encombrement stérique généré par les substituants qui empêche l'interaction entre les électrons π de la double liaison et les particules de platine d'être maximum. L'alcène est alors moins

fortement lié à la surface et donc l'auto-inhibition observée avec les alcènes linéaires longs devient négligeable. Dans le cas du 2,4,4 triméthyl 1-pentène la gêne stérique est réduite ce qui peut expliquer les 10-16°C d'écart de réactivité de cet hydrocarbure avec les autres molécules d'alcènes ramifiés.

Tableau 2 : Nomenclature des alcènes ramifiés utilisés

| | T_{10} °C | |
|--|-------------|---------------------------|
|  | 162 | 2,3 diméthyl 2-butène |
|  | 160 | 2,3,3 triméthyl 1-butène |
|  | 176 | 2,4,4 triméthyl 1-pentène |
|  | 166 | 2,4,4 triméthyl 2-pentène |

Ainsi on a pu vérifier le rôle de la force d'adsorption dans l'oxydabilité des alcènes. Il va de soi que l'on ne peut pas négliger totalement que le nombre et le type de substituants puissent également modifier notablement la réactivité chimique du complexe activé formé par l'adsorption de l'alcène considéré.

III.C. Cas particulier des alcènes doubles ou diènes :

A partir des résultats obtenus avec les alcènes, ramifiés ou non, il nous a semblé judicieux d'évaluer le comportement des diènes non conjugués que l'on peut assimiler à des " alcènes doubles " et dont on peut penser, à priori, qu'en dehors de toute considération de réactivité, ils doivent s'adsorbent très fortement. Nous nous sommes donc intéressés au comportement du 1,7 octadiène et du 1,5 cyclooctadiène en comparaison de celui du 1-octène, voir figure 12.

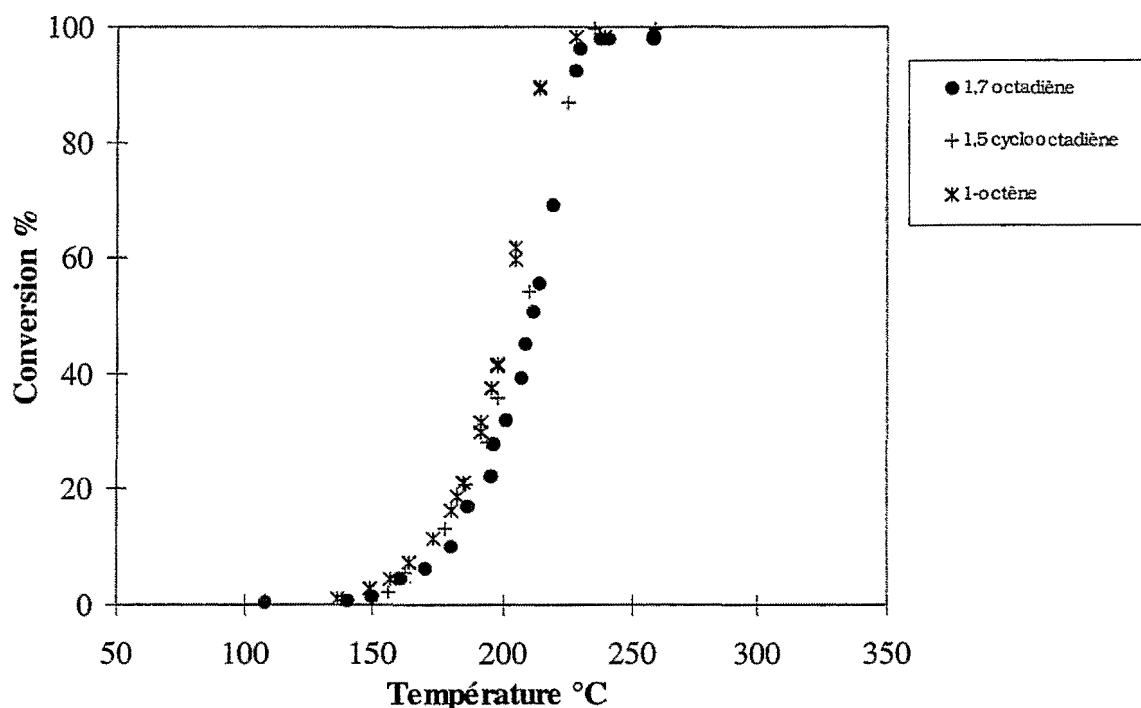


Figure 12 : Conversion des diènes à 8 atomes de carbone (HC=1500 ppmC, O₂=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h⁻¹).

On constate un faible écart de réactivité, les deux diènes se comportant de façon similaire et s'oxydant à une température de l'ordre de 10°C supérieure à celle du 1-octène.

Ce résultat confirme que l'adsorption des alcènes terminaux est suffisamment forte pour que la présence d'une insaturation supplémentaire dans la structure ne modifie que légèrement le taux de couverture de la surface métallique par l'hydrocarbure et donc la compétition d'adsorption avec l'oxygène. L'effet d'adsorption est donc renforcé mais dans une plus faible mesure qu'attendu en raison de la très forte pression partielle en oxygène dans le test (on peut s'attendre à un ordre nul en oxygène, voire légèrement négatif).

IV. Oxydation des composés oxygénés aliphatiques :

Comme cela a été préalablement décrit dans la partie bibliographique, un certain nombre d'auteurs ont mis en évidence la formation de nombreux composés oxygénés lors de l'oxydation totale des hydrocarbures. Peu ont effectué une étude ciblée sur la réactivité intrinsèque des composés oxygénés. Il est en effet particulièrement important de savoir si des composés d'oxydation intermédiaires possèdent des réactivités très différentes de l'hydrocarbure de départ.

Une étude plus approfondie de ces intermédiaires et de leur formation sera décrite dans le chapitre III.

Nous nous sommes donc intéressés particulièrement à la réactivité de composés possédant une fonction carbonyle réactive. De façon plus précise nous avons évalué, à nombre d'atomes de carbone constant, une cétone, un aldéhyde, un acide carboxylique et un ester (voir figure 13) . Par ailleurs, de façon similaire avec ce qui a été fait avec les alcènes, nous avons comparé la conversion d'aldéhydes aliphatiques de longueur de chaîne variable (*ie.* à 7 et 8 atomes de carbone).

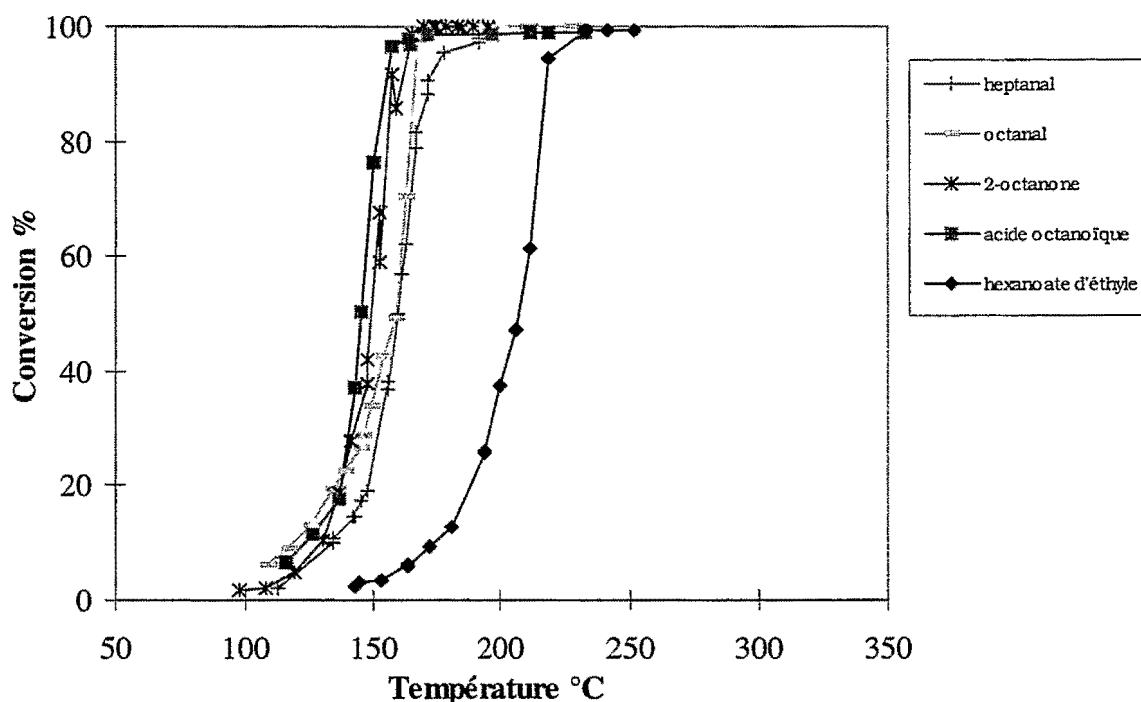


Figure 13 : Conversion de composés carbonylés aliphatiques (HC=1500 ppmC, O₂=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h⁻¹).

Les courbes de conversion obtenues conduisent à différentes constatations particulièrement intéressantes :

- on ne constate pas de différences de comportement entre l'heptanal et l'octanal ce qui semble signifier que c'est la liaison carbonyle qui fixe la vitesse d'oxydation, de façon analogue à ce qui se passe pour les n-alcènes avec la double liaison carbone-carbone.
- la température de light-off des aldéhydes, cétones et acides carboxyliques aliphatiques se situe entre 145 et 160°C soit environ 50°C de moins que celle du n-alcane correspondant (*cf.* tableau 5)
- plus le degré d'oxydation du carbone portant la liaison C=O est élevé, plus l'oxydation est facilitée (T_{10} acide octanoïque < T_{10} octanal).
- l'hexanoate d'éthyle possède un comportement très différent de celui des autres composés carbonylés. Sa température de light-off est sensiblement égale à celle du n-octane.

Tableau 3 : Température de light-off des composés carbonylés à 8 atomes de carbone.

| Hydrocarbure | Température de light-off (°C) |
|--------------------|-------------------------------|
| <i>n</i> -octane | 202 |
| octanal | 157 |
| 2-octanone | 149 |
| acide octanoïque | 145 |
| hexanoate d'éthyle | 205 |

La liaison carbonyle joue donc un rôle comparable à celui de la double liaison des alcènes dans la vitesse d'oxydation. De la même manière que dans le cas des alcènes, l'environnement de la double liaison C=O, qui est différent dans le cas d'un aldéhyde, d'une cétone d'un acide ou d'un ester, joue également un rôle important.

Nous n'avons pas étudié spécifiquement les alcools, des travaux intéressants et explicatifs étant présents dans la littérature [1, 8-9]. Il ressort de ces études que les alcools s'adsorbent de façon similaire aux alcanes, c.-à-d. de façon dissociative. L'étape lente de la réaction d'oxydation est la rupture de la liaison C-H située en β du groupement hydroxyle et ceci explique qu'il n'y a pas d'influence de la longueur de chaîne des alcools sur leur vitesse d'oxydation à partir de l'éthanol.

Dans le cas des composés possédant une liaison carbonyle, l'adsorption est facilitée par la présence de l'insaturation. En revanche, contrairement au cas des alcènes, la polarisation de la liaison C=O diminue certainement la force d'adsorption de cette liaison par rapport à celle de l'alcène et n'entraînerait donc pas d'auto-inhibition de l'oxydation pour cause de trop forte adsorption. De plus, cette liaison, par la présence de l'oxygène, est particulièrement réactive. Ceci explique sans doute la forte réactivité des composés carbonylés de type aldéhyde, cétone et acide.

Le cas singulier de l'ester pourrait s'expliquer par la forte stabilisation apportée par le groupement éthyle sur le groupement carboxylate. Il est du reste connu en chimie organique que les esters sont moins réactifs que les acides dont ils sont issus [10].

Ce comportement particulier de l'ester peut cependant nous donner quelques indications sur le mécanisme d'oxydation des composés carbonylés. En effet, il est connu que les acides carboxyliques peuvent dans certaines conditions perdre du dioxyde de carbone à des températures comprises entre 100 et 200°C pour donner un produit décarboxylé. Il faut pour cela que l'acide possède une liaison multiple en position β ou γ . Allinger et al. [10] citent le cas des β céto-acides qui se décarboxylent rapidement dès 50 à 60°C en milieu acide. Le produit initial de la réaction est la forme énolique d'une cétone.

De manière analogue aux alcools, il est possible que, dans le cas des acides, une déshydrogénation en β du groupe carboxylate est favorisée alors qu'elle ne l'est pas du tout dans le cas des esters où le groupement carboxyle est moins fortement attracteur à cause de l'effet inductif donneur du groupe éthyle.

Dans le cas des aldéhydes et cétones, on pourrait invoquer une rupture de liaison C-H en β ou γ de la liaison carbonyle pour former des composés possédant alors une liaison carbone-carbone conjuguée à la liaison carbonyle.

V. Oxydation des composés aromatiques :

V.A. Oxydation des composés monoaromatiques :

V.A.1. Rappels de réactivité :

Les composés aromatiques de part leur structure chimique et leur abondance dans toutes les sources d'hydrocarbures fossiles sont des composés potentiellement intéressants à étudier. Si le benzène a reçu beaucoup d'attention dans la catalyse d'épuration - essentiellement en raison de sa toxicité-, ses homologues supérieurs autres que le toluène et les xylènes ont été fort peu étudiés alors qu'ils sont souvent très fortement majoritaires en concentration.

Le noyau aromatique, de part son noyau d'électrons π fortement délocalisés qui lui confère une énergie de stabilisation (*ie.* de résonance) particulière, se comporte dans les réactions de la chimie organique souvent de façon très différente de la double liaison carbone-carbone telle qu'on la rencontre dans les alcènes. Il est en général considéré comme beaucoup moins réactif. Par ailleurs il a été établi que la nature des substituants d'un cycle benzénique influe beaucoup sur sa réactivité [10, p. 380]. Ainsi, en général les alkylbenzènes sont plus réactifs que le benzène lui-même en raison de l'effet inductif donneur du carbone sp^3 de la chaîne alkyle vers le carbone sp^2 du noyau aromatique. A l'opposé, un substituant carboxyle désactive légèrement le cycle par effet inductif attracteur cette fois en raison de l'électronégativité de l'oxygène porté par le carbone carboxylique.

Il nous est apparu intéressant de comparer les réactivités en oxydation totale de différents alkylbenzènes en faisant varier la longueur, la ramification et le nombre de substituants alkyles afin de vérifier s'ils sont, ou non, responsables d'une activation du noyau aromatique.

V.A.2. Oxydation des cycloalkyl- et n-alkylbenzènes :

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats obtenus avec les substituants méthyles, éthyles, n-propyles, n-butyles, n-décyles et cyclohexyles.

La figure 14 présente les courbes de conversion obtenues en comparaison de celle du benzène.

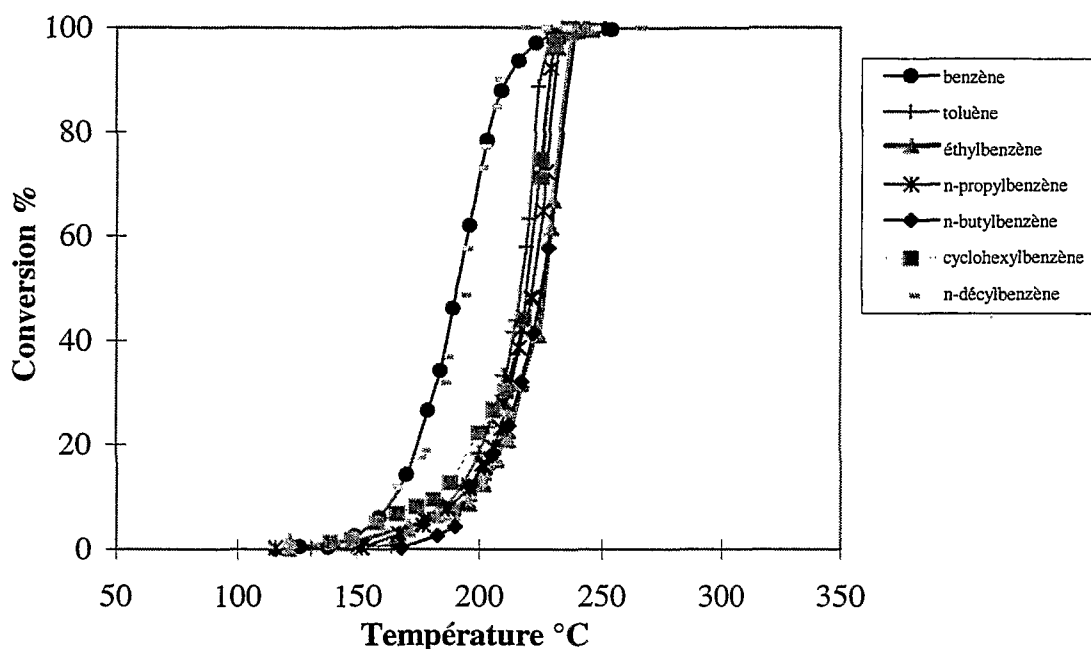


Figure 14 : Conversion des n-alkylbenzènes et du cyclohexylbenzène ($HC=1500 \text{ ppmC}$, $O_2=20\%$, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, $VVH = 200000 \text{ h}^{-1}$).

Il apparaît clairement deux types de comportement : le benzène et le n-décylbenzène s'oxydent à une température de l'ordre de 30°C inférieure à celle des n-alkylbenzènes et du cyclohexylbenzène qui semblent se comporter similairement. Ainsi, il ne semble pas y avoir d'effet de longueur de chaîne entre le toluène et le n-butylbenzène et d'effet particulier lié à la présence d'un substituant cyclohexyle puisque les courbes de conversion sont très proches les unes des autres.

La plus grande réactivité du benzène par rapport à ses dérivés substitués peut paraître surprenante compte-tenu de la réactivité normalement plus élevée du noyau aromatique substitué. Si on la compare au n-hexane et au cyclohexène, l'écart de réactivité est assez important. Ainsi la T_{10} du benzène est de 190°C contre 210°C pour le cyclohexène et 243°C pour le n-hexane.

Cependant, ces résultats sont analogues à ceux de Bart [1] et Barresi [12] sur platine et Amon-Mézière [11] sur palladium, qui ont déjà constaté cette plus grande réactivité du benzène par rapport au toluène (environ 20°C). Comme le suggèrent Barresi *et al.* [12] il est fort possible que le benzène possède un mécanisme d'oxydation différent de celui de certains de ses homologues substitués. On proposera dans le chapitre III un mécanisme d'oxydation des n-alkylbenzènes de type parallélo-consécutif.

V.A.3 Oxydation des alkylbenzènes très encombrés :

Dans une approche similaire à celle adoptée avec les alcanes et les alcènes, il nous est apparu intéressant d'étudier des dérivés du benzène possédant une ou plusieurs chaînes alkyles fortement substituées.

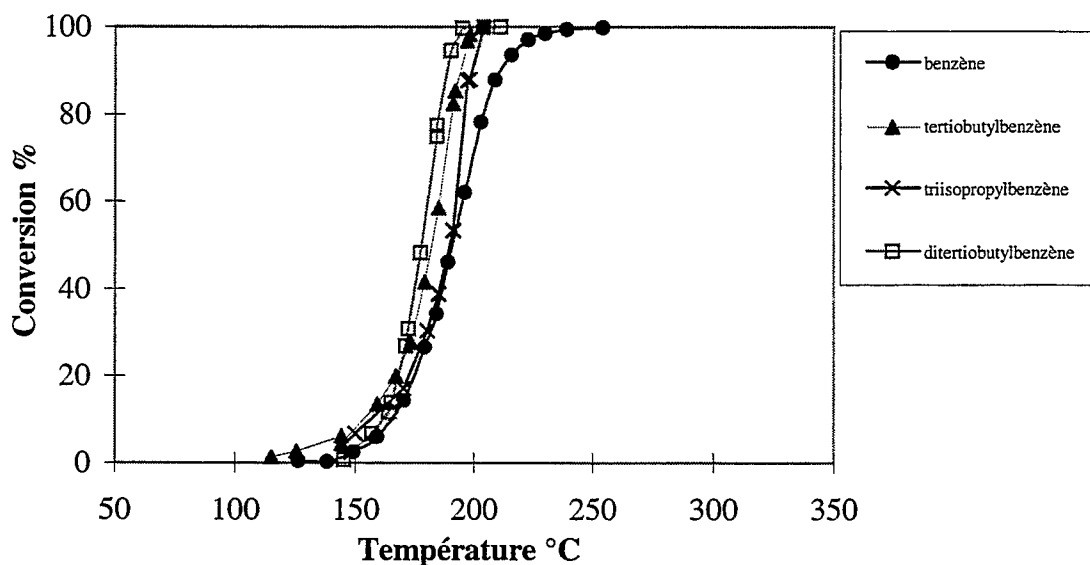


Figure 15 : Conversion des alkylbenzènes fortement branchés (HC=1500 ppmC, O₂=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h⁻¹).

La figure 15 présente les résultats obtenus avec le tertibutylbenzène, le 1,4 ditertibutylbenzène et le 1,3,5 triisopropylbenzène. Contrairement aux n-alkylbenzènes à chaîne courte, l'oxydation de ces composés semble :

- légèrement plus facile que celle du benzène pour les composés possédant au moins un groupement tertibutyl
- sensiblement équivalente à celle du benzène pour le triisopropylbenzène.

Ces résultats peuvent conduire à deux interprétations possibles. La première repose sur la nature stérique de ces substituants qui pourrait gêner l'adsorption plane du noyau aromatique sur une particule de métal, en forçant le noyau à rester à une distance métal-molécule plus importante que dans le cas du benzène ou de ses dérivés n-alkyles. Ceci pourrait en partie expliquer pourquoi les deux composés comportant un groupement tertibutyle s'oxydent un peu plus facilement que le triisopropylbenzène, stériquement légèrement moins encombré. Une seconde interprétation, non contradictoire avec la précédente, repose sur l'oxydabilité de la chaîne latérale. En effet, dans le cas du tertio- et du para ditertibutylbenzène, les liaisons qui peuvent se rompre sont seulement de type C-C ou C-H primaire dont on a vu précédemment, avec les alcanes, que leur rupture est défavorisée.

Dans le cas du triisopropylbenzène, chaque substituant isopropyl possède bien un unique atome de d'hydrogène labile lié à un atome de carbone tertiaire mais l'absence d'autres liaisons C-H facilement déshydrogénables dans le squelette du substituant défavorise également l'oxydation des chaînes latérales. Il est alors possible que le début de la conversion passe par une attaque directement sur le noyau aromatique. L'oxydation est par ailleurs facilitée par la moindre adsorption de la molécule sur le platine ce qui permet l'activation d'une plus grande quantité d'oxygène.

V.A.4 Oxydation des polyméthylbenzènes :

Il nous a semblé intéressant d'évaluer l'effet de plusieurs substituants méthyles du noyau aromatique sur sa conversion afin de déterminer si le renforcement de la densité électronique du noyau π influe ou non sur l'oxydabilité globale de la molécule. Afin de rester cohérent du point de vue électronique, nous n'avons évalué que des noyaux polysubstitués en position *méta* comme dans le m-xylène et le 1,3,5 triméthylbenzène que nous avons comparés au toluène et au benzène (voir figure 16).

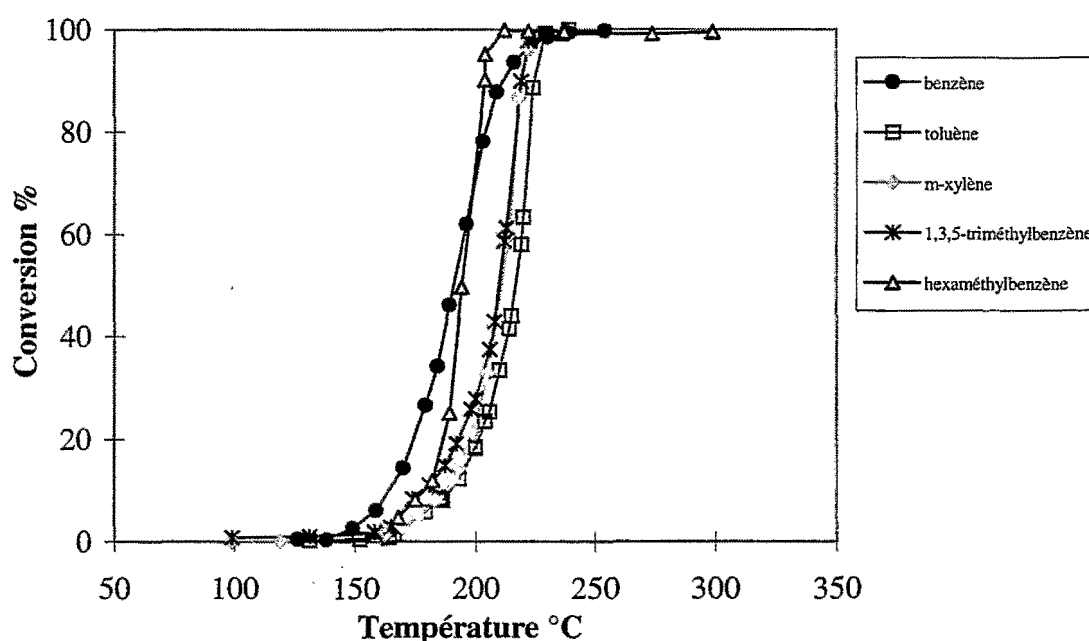


Figure 16 : Conversion des polyméthylbenzènes (HC=1500 ppmC, O₂=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h⁻¹).

On constate que le comportement des dérivés faiblement polysubstitués est très proche de celui du toluène. Leur oxydation semble plus facile d'environ 6°C. En ce qui concerne l'hexaméthylbenzène, son comportement tend à se rapprocher fortement de celui du benzène.

On est donc amené à considérer que la substitution du noyau aromatique en modifie sensiblement la réactivité. D'après le tableau 6, on constate que la liaison la plus fragile des

polyméthylbenzènes est la liaison qui relie le carbone aromatique au carbone de la chaîne latérale. On peut donc penser que plus le nombre de substituants méthyles du composé est grand plus la probabilité de rupture de liaison est grande et donc plus l'oxydabilité de la molécule est élevée. Néanmoins, on ne peut pas exclure un effet stérique du au nombre élevé de substituants dans le cas de l'hexaméthylbenzène.

Tableau 4 : Energies des liaisons C-H et $C_{aro}-C_{subt}$ dans un composé aromatique substitué [5]

| Type de liaison C-H | Énergie de liaison (kJ.mol ⁻¹) à 298 K |
|---|---|
| H-C ₆ H ₅ | 464 |
| H-CH ₂ C ₆ H ₅ | 368 |
| CH ₃ -C ₆ H ₅ | 317 |

V.A.5. Oxydation de dérivés oxygénés aromatiques :

Dans une même approche que dans le cas des alcènes, nous nous sommes intéressés au comportement du benzoate d'éthyle et de l'acide benzoïque qui présentent la particularité de posséder une chaîne latérale partiellement oxydée, composée d'un groupement carboxyle ou carboxylate. La figure 17 présente les résultats obtenus.

On constate que la réactivité du benzoate d'éthyle est sensiblement équivalente à celle du benzène, alors que l'acide benzoïque se comporte sensiblement comme le toluène. La réactivité de l'ester semble donc plus importante que celle de l'acide. Dans le cas des hydrocarbures aliphatiques la constatation inverse a été faite : l'ester était beaucoup moins réactif que l'acide.

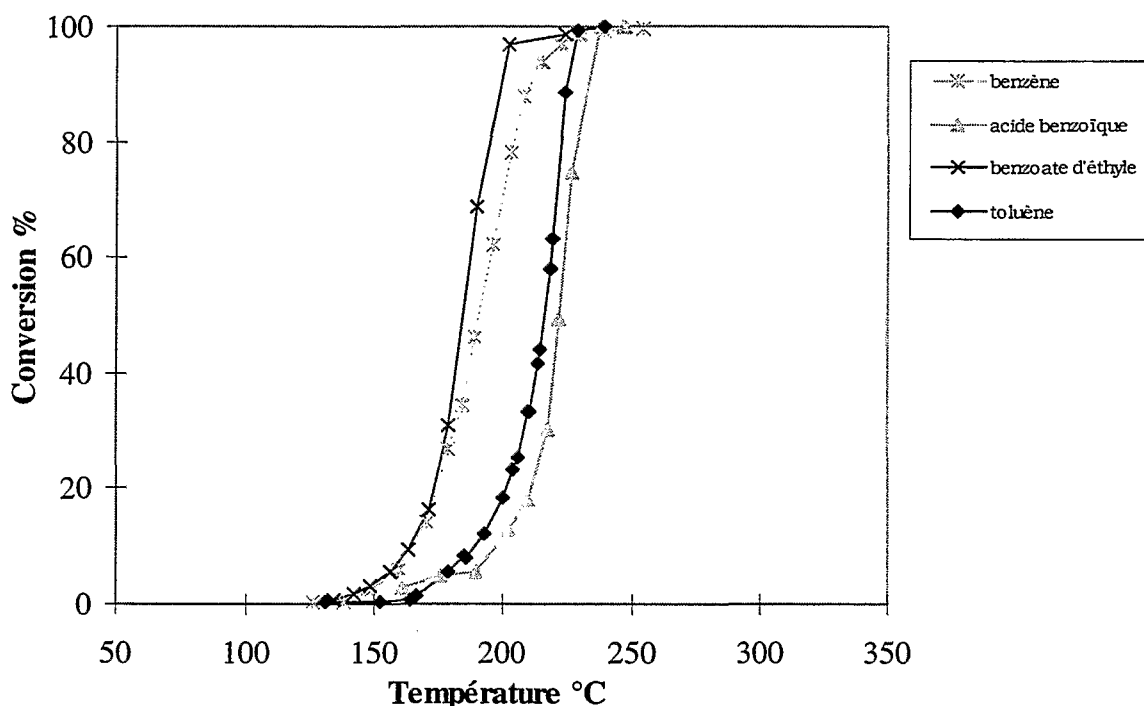


Figure 17 : Conversion comparée de l'acide benzoïque et du benzoate d'éthyle (HC=1500 ppmC, $O_2=20\%$, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h^{-1}).

Dans l'acide benzoïque un carbone sp^2 du cycle est lié à un atome de carbone sp^2 du groupe carboxyle ; l'effet inductif qui en résulte ne provient pas de cette liaison mais des atomes situés au-delà. Par suite de la forte électronégativité des atomes d'oxygène ceux-ci exercent un effet attracteur notable sur le carbone carboxylique. Cet appel d'électrons accroît fortement l'électronégativité du carbone carboxylique qui, à son tour, attire les électrons du cycle par effet inductif (voir figure 18).

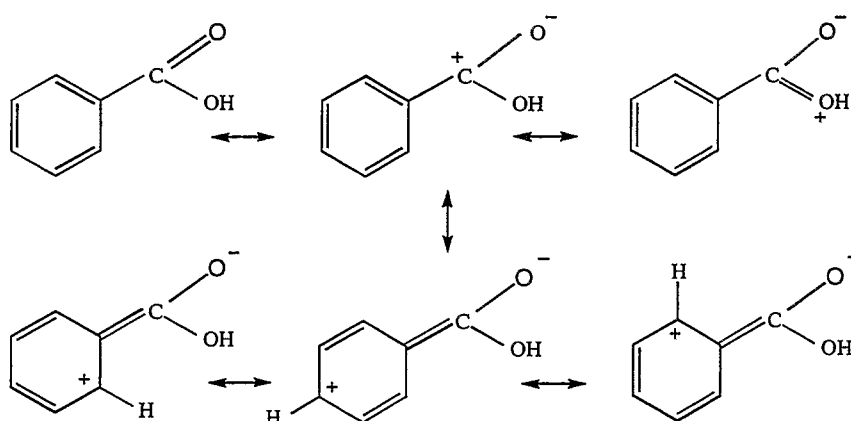


Figure 18 : Stabilisation par effet de résonance de l'acide benzoïque.

De ce fait, le groupe carboxyle désactive le cycle par effet inductif. Dans le cas du toluène, le groupement méthyle possède un comportement tout à fait inverse, puisqu'il est activant. Or on observe que le toluène et l'acide benzoïque ont un comportement très voisin.

Parallèlement, dans le cas du benzoate d'éthyle, la présence du groupement éthyle permet, par son effet inductif sur le groupe carboxyle, de limiter la stabilisation du noyau aromatique par rapport à l'acide benzoïque.

Il ressort de ces effets électroniques que le comportement de la molécule d'acide benzoïque lors de son oxydation ne peut donc pas s'expliquer simplement à partir de sa réactivité intrinsèque. Il en est de même pour son ester éthylique.

Si l'on considère les forces d'adsorption, il a été établi dans la littérature par Barresi [13] que le toluène est plus fortement adsorbé que le benzène. Les effets électroniques décrits précédemment laissent supposer que dans le cas de l'acide benzoïque le noyau aromatique est moins fortement adsorbé que dans le cas du toluène mais une adsorption supplémentaire par l'intermédiaire de la liaison carboxyle, enrichie en électrons, est fort possible. Il en résulte une adsorption globale de la molécule d'acide benzoïque probablement plus forte que celle du benzène donc proche de celle du toluène.

Dans le cas du benzoate d'éthyle, la chaîne latérale diminue la densité électronique moins fortement sur le noyau aromatique, une adsorption par l'intermédiaire du groupement carboxyle est également possible comme avec l'acide benzoïque, mais globalement l'adsorption resterait gouvernée par la partie aromatique de la molécule d'où un comportement plus proche de celui du benzène que de l'acide benzoïque.

V.B. Oxydation des composés polycycliques et polyaromatiques :

V.B.1. Oxydation des dérivés du naphthalène :

Sur la figure 19 sont représentés les résultats de conversion obtenus avec les composés bicycliques à deux noyaux condensés. La seule variable est le nombre de cycles aromatiques (0, 1 et 2), le squelette carboné étant quasiment identique -seule la planéité de la molécule est modifiée-.

La décaline semble s'oxyder beaucoup plus facilement que la tétraline et le naphthalène qui ont des conversions voisines. L'oxydabilité augmente donc lorsqu'on accroît le nombre de noyaux aromatiques dans la molécule. Cette augmentation n'est pas proportionnelle au nombre de cycles aromatiques puisque la tétraline et le naphthalène ont un comportement assez proche.

On verra dans le chapitre II que l'oxydation de la tétraline s'accompagne de la formation de naphthalène en quantité importante. Ceci pourrait expliquer le comportement très voisin observé.

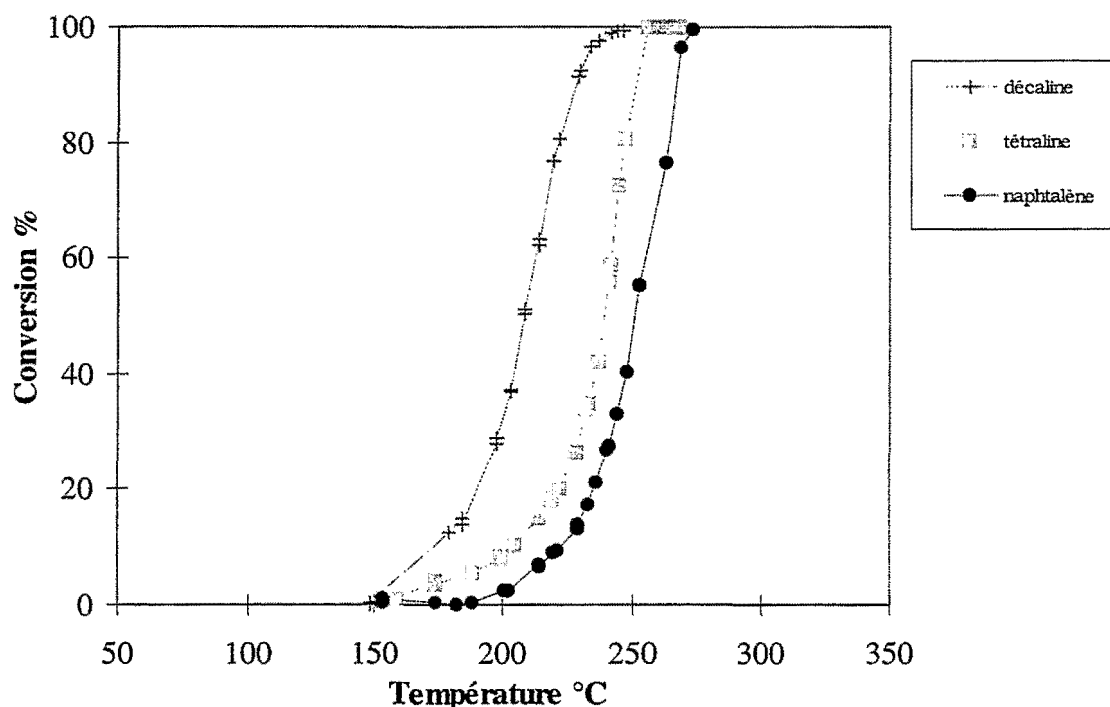


Figure 19 : Conversion des composés bicycliques à 10 atomes de carbone (HC=1500 ppmC, $O_2=20\%$, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h⁻¹).

Si l'on compare le domaine de conversion de la décaline par rapport à celui du n-décane (cf figure 1) qui contient le même nombre de carbones, on constate que la décaline s'oxyde à une température environ 50°C plus élevée. *Il semble donc que la structure bicyclique induise une certaine résistance à l'oxydation.* Les atomes de carbone de cette molécule appartiennent à deux catégories. Ils sont soit de type -CH₂ cyclique, soit de type -CH dans le cas des atomes de carbone communs aux deux cycles. De la même manière qu'avec les alcanes, il est probable que l'oxydation de cette molécule débute par une étape de déshydrogénation sur deux atomes de carbone adjacents qui peut ensuite être répétée sur deux autres atomes de carbones et ainsi de suite, de manière à former au moins un cycle aromatique plus réfractaire ensuite à l'oxydation.

Il n'y aurait donc pas craquage immédiat de l'ensemble du squelette de la molécule mais formation intermédiaire d'un composé plus insaturé de type tétraline ou naphtalène à priori beaucoup moins sensible à une attaque de l'oxygène puisque la conversion de ces deux composés est plus difficile que celle de la décaline (décalage des courbes de conversion de l'ordre de 30 à 40°C). Cette difficulté d'oxydation supplémentaire pourrait donc s'expliquer par la conjugaison de deux phénomènes : une faible réactivité liée à la nature bicyclique et aromatique et une adsorption forte, supérieure à celle des composés monoaromatiques substitués.

V.B.2.Oxydation d'autres composés polycycliques et /ou aromatiques :

Le comportement d'hydrocarbures possédant une structure voisine du naphthalène, et possédant également deux noyaux aromatiques nous a semblé intéressant à connaître.

Nous avons donc évalué le comportement :

- de l'acénaphène, très proche du naphthalène par sa structure condensée mais qui possède deux carbones secondaires.
- du fluorène qui possède une structure intéressante de trois cycles carbonés mais les deux cycles aromatiques ne sont pas condensés comme dans le cas du naphthalène.
- du 1-méthyl-naphthalène pour l'effet d'un substituant méthyle.
- de l'acénaphylène, qui possède deux carbones de type éthylénique.
- du perhydrofluorène, qui possède le même squelette carboné que le fluorène mais n'est plus aromatique.
- du 9,10 dihydrophénanthrène, qui possède une structure proche de celle du fluorène mais le même squelette carboné que le phénanthrène.

Pour des raisons pratiques, il n'a pas été possible d'étudier correctement le phénanthrène (trop faible volatilité pour être vaporisé à une pression partielle voisine de 1500 ppmC), ce qui aurait pu être très intéressant pour évaluer l'impact d'un troisième cycle aromatique par rapport au naphthalène et ses homologues.

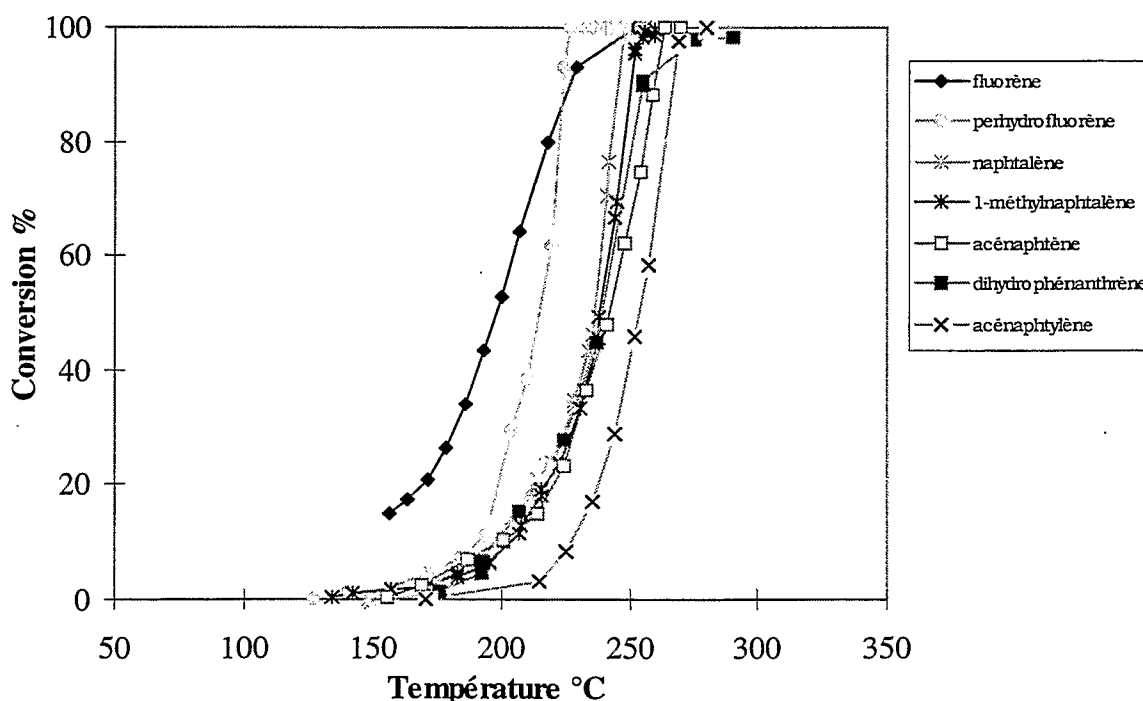


Figure 20 : Conversion de composés polycycliques et/ou diaromatiques (HC=1500 ppmC, $O_2=20\%$, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h⁻¹).

Il apparaît (voire figure 20 et tableau 7 de synthèse) que le naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène, l'acénaphène et le 9,10 dihydrophénanthrène possèdent un comportement très similaire, avec une T_{10} élevée de l'ordre de 235 à 245°C. L'acénaphthylène, en revanche, s'oxyde plus difficilement que ces hydrocarbures (environ 12 à 15°C). Enfin, le fluorène et son dérivé perhydrogéné sont les molécules qui semblent s'oxyder le plus facilement par rapport aux autres dérivés.

Si dans le cas du perhydrofluorène on peut invoquer l'absence de noyaux aromatiques et de double liaison qui pourraient empêcher une trop forte adsorption comme dans le cas des dérivés du naphthalène par exemple, le cas du fluorène apparaît plus étonnant. En fait, la conversion du fluorène intervient à plus basse température car il se forme lors de son oxydation de très fortes quantités de fluorénone, comme on le verra dans le chapitre II. La conversion de la 9-fluorénone a également été étudiée (voir paragraphe IV.B.3.).

Globalement, l'oxydation de composés tels que l'acénaphène, le dihydrophénanthrène ou le méthyl-naphthalène semble significativement plus difficile que celle des composés monoaromatiques substitués, ou des composés de type éthylénique. A noter que dans le cas de l'acénaphène il se forme des quantités importantes d'acénaphthylène (voir chapitre III).

Le cas de l'acénaphthylène est intéressant car il montre que la simple présence d'une double liaison de type éthylénique en plus des deux cycles aromatiques condensés (comme dans le cas de l'acénaphène) rend l'oxydation de ce composé sensiblement plus difficile. On peut attribuer ce phénomène soit à une moindre réactivité des carbones éthyléniques qui sont moins déshydrogénables que les carbones secondaires de l'acénaphène (la rupture de liaison C-H est défavorisée dans le cas d'une double liaison éthylénique par rapport à la chaîne alkyle correspondante) soit à une adsorption renforcée par la présence d'une insaturation supplémentaire.

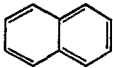
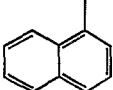
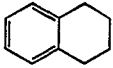
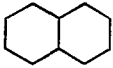
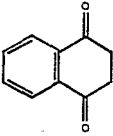
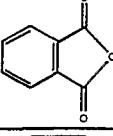
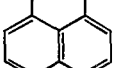
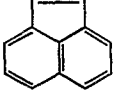
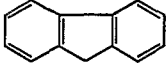
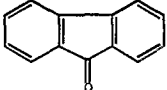
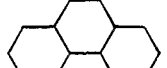

Cette dernière explication est cependant moins probable car il est difficile d'imaginer que la force d'adsorption de la double liaison soit d'un ordre de grandeur équivalent à celle de deux noyaux aromatiques condensés.

V.B.3. Oxydation de dérivés oxygénés de composés polyaromatiques :

Une étape possible dans l'oxydation du naphthalène est la formation d'intermédiaires oxygénés. Certains sont d'ailleurs recherchés sur un plan industriel et sont obtenus par oxydation ménagée du naphthalène sur des catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition tels que V_2O_5 comme dans le cas de l'anhydride phtalique [14]. La figure 21 reprend les résultats obtenus avec la naphtoquinone et l'anhydride phtalique, en tant que dérivés du naphthalène mais également ceux obtenus avec le fluorène et son dérivé oxygéné naturel, la 9-fluorénone.

On constate que les dérivés oxygénés du naphthalène s'oxydent de façon équivalente et à une température de l'ordre de 10-15°C inférieure à celle du naphthalène. On peut considérer que l'influence de la présence d'atomes d'oxygène dans le squelette ne modifie finalement qu'assez peu la réactivité globale. Ce résultat est très différent de celui obtenu avec les dérivés oxygénés aliphatiques. Tout semble se passer comme si l'oxydabilité des molécules d'anhydride phtalique et de 1,4 naphtoquinone était diminuée du fait de leur structure bicyclique et aromatique par rapport au cas des molécules linéaires. En d'autres termes, la modification de réactivité due à la présence de groupements carbonyles est relativement faible : c'est la réactivité liée à la structure carbonée bicyclique et aromatique qui prédomine.

Tableau 5 : Relation structure-réactivité dans l'oxydation des composés polycycliques :

| Formule Développée | T ₁₀ °C | Molécule |
|---|--------------------|---|
|  | 240 | naphtalène |
|  | 238 | 1-méthylnaphtalène |
|  | 230 | tétraline 1,2,3,4-tétrahydronaphtalène |
|  | 205 | décaline décahydronaphtalène |
|  | 221 | 1,4 naphtoquinone |
|  | 218 | anhydride phtalique |
|  | 243 | acénaphène |
|  | 255 | acénaphtylène |
|  | 197 | fluorène |
|  | 222 | 9-fluorénone |
|  | 215 | perhydrofluorène dodécahydrofluorène |
|  | 245 | 9,10 dihydrophénanthrène |

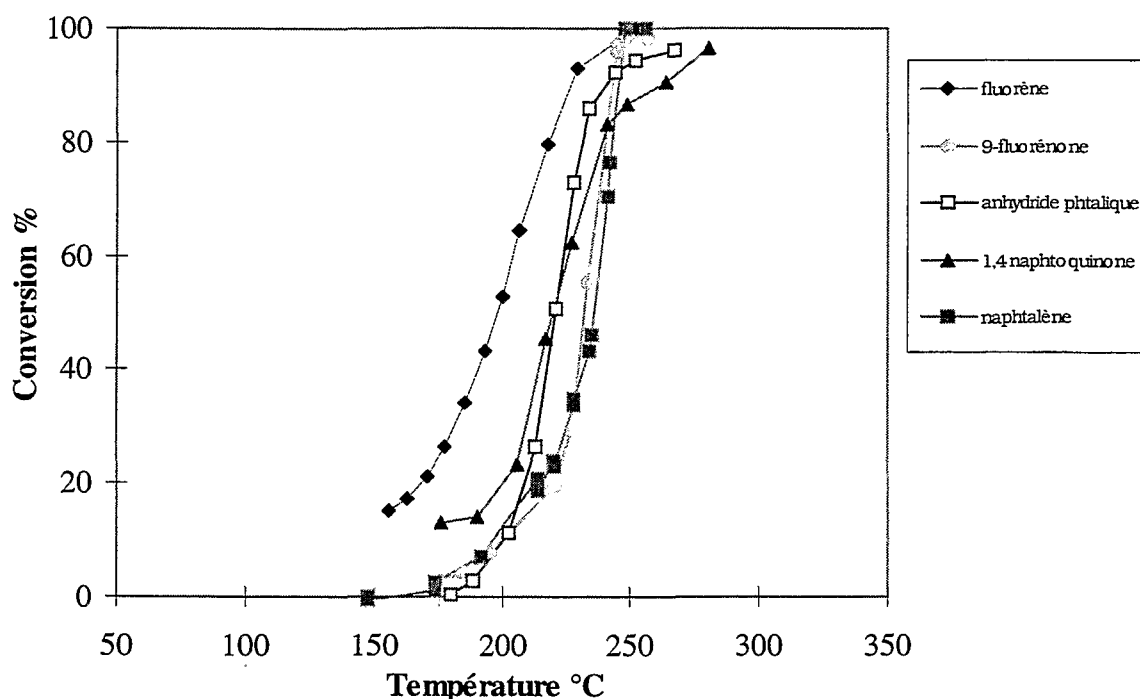


Figure 21 : Conversion de dérivés polycycliques oxygénés du naphthalène et du fluorène (HC=1500 ppmC, O₂=20%, catalyseur 1% Pt/alumine, masse 35 mg, VVH = 200000 h⁻¹).

Le cas de la 9-fluorénone est légèrement différent. En effet, on constate que l'oxydation de cette molécule est décalée vers des températures plus élevées, de l'ordre de 30°C, par rapport au fluorène. Cela correspond donc à une oxydabilité voisine de celle du naphthalène, ce qui peut paraître plus conforme pour une molécule polycyclique et aromatique. La plus faible oxydabilité n'est qu'apparente et se peut s'expliquer facilement par la forte sélectivité de formation de fluorénone, ce qui sera détaillé dans le prochain chapitre II

VI. Oxydation en température programmée d'hydrocarbures très lourds :

VI.A. Introduction :

Tous les tests effectués dans le cadre des paragraphes II à V I ont été obtenus avec le même bâti qui s'est cependant révélé limité pour l'usage des hydrocarbures à plus de deux noyaux aromatiques pour cause de difficultés non surmontables de leur mise en oeuvre. Celles-ci sont attribuables à leur faible volatilité, qui ne permet de les vaporiser qu'à des températures trop voisines de la température maximale de travail des cordons chauffants du bâti. La figure 22 illustre la relation entre la pression partielle à l'équilibre de divers hydrocarbures cycliques et la température, obtenue à partir de l'équation d'Antoine de chaque composé. On constate que la

température de vaporisation à l'équilibre nécessaire à l'obtention d'une pression partielle de 1500ppmC dépasse rapidement les 130-140°C dès que les hydrocarbures atteignent 14 à 16 atomes de carbone (cas des polyaromatiques).

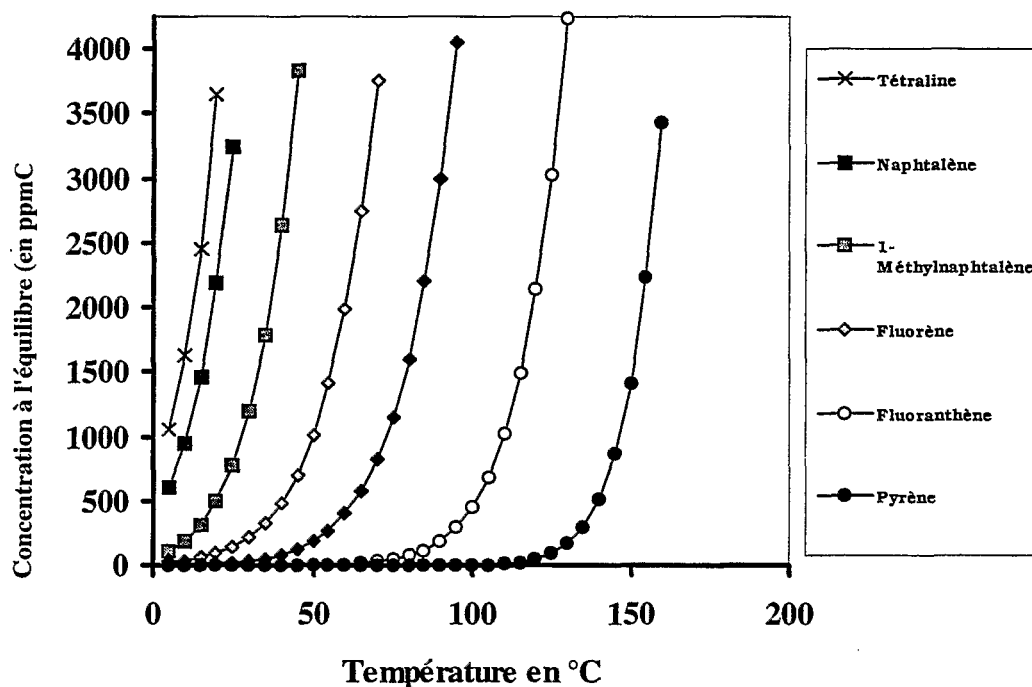


Figure 22 : Simulation de la pression de vapeur saturante à l'équilibre pour différents hydrocarbures polycycliques et aromatiques en fonction de la température d'après la loi d'Antoine

±

Un autre montage s'est donc révélé nécessaire afin d'étudier le comportement des hydrocarbures les plus lourds. Nous avons par conséquent utilisé un bâti utilisé dans le laboratoire pour l'étude de l'oxydation de particules Diesel.

Le choix d'un mélange **mécanique** de l'hydrocarbure solide à température ambiante avec le catalyseur dans une cellule d'oxydation en température programmée (0 à 550°C) par un mélange 1% O₂ dans l'hélium s'est avéré intéressant (voir description en partie expérimentale).

VI.B. Résultats :

VI.B.1. Courbes de conversion des hydrocarbures :

Les figures 23 et 24 représentent la conversion en hydrocarbure calculée à partir de la consommation théorique en oxygène si on suppose une oxydation totale du composé en

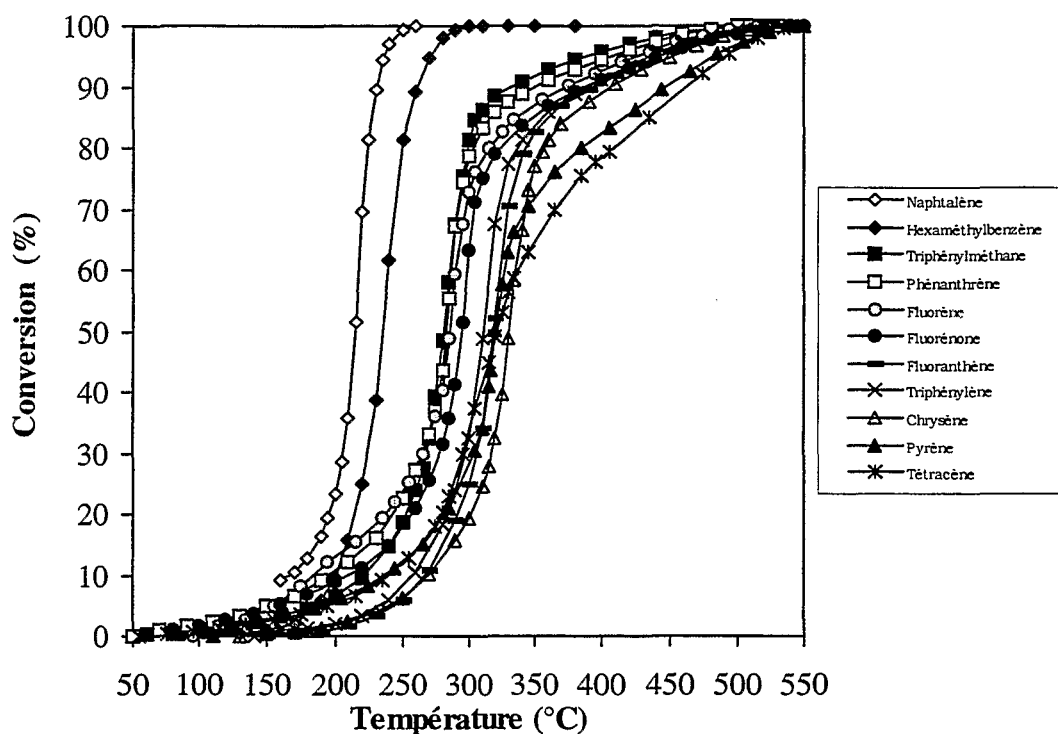


Figure 23 : Oxydation en température programmée d'hydrocarbures lourds possédant moins de 20 atomes de carbone, 1% O₂/hélium, 0.133 mmol d'hydrocarbure en mélange mécanique dans 2g de catalyseur 0.55%Pt/alumine.

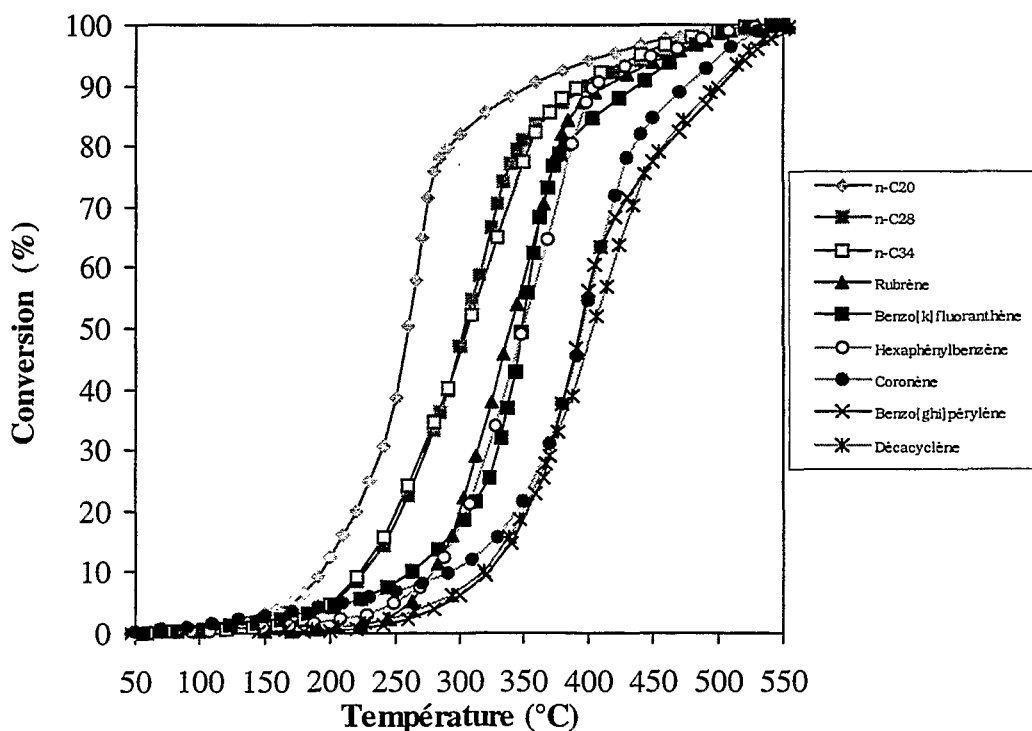


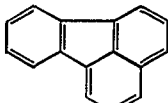
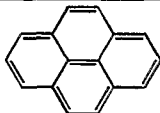
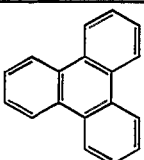
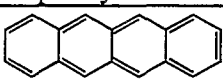
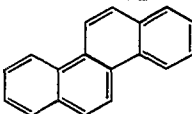
Figure 24 : Oxydation en température programmée d'hydrocarbures lourds possédant au moins 20 atomes de carbone, 1% O₂/hélium, 0.133 mmol d'hydrocarbure en mélange mécanique dans 2g de catalyseur 0.55%Pt/alumine.

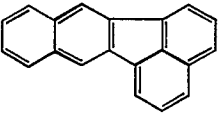
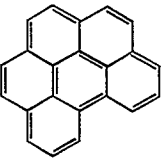
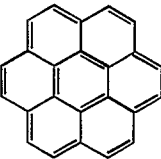
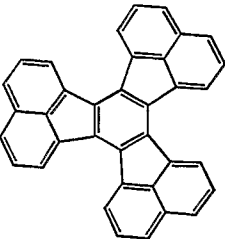
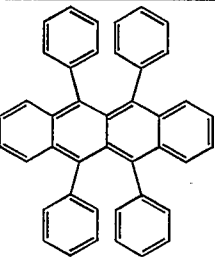
en CO₂ et H₂O. Les résultats obtenus avec les hydrocarbures de moins de 20 atomes de carbone sont en figure 23, les composés plus lourds en figure 24.

VI.B.2. Synthèse et interprétation des résultats :

Le tableau 6 reprend l'ensemble des résultats obtenus en faisant apparaître en particulier les valeurs d'incrément thermique calculées à faible conversion, la fraction de l'oxygène théorique consommée par la combustion de l'hydrocarbure et la température de demi-conversion (T₅₀).

Tableau 6 : Relation structure, propriétés physiques et oxydabilité de différents hydrocarbures lourds en test oxydation catalytique en température programmée

| | Nombre Atomes de C | T _{fusion} °C | T _{ébull.} °C | H/C atom. | T ₅₀ °C | E _a kcal/mol | %O ₂ théorique consommé | Enthalpie de vaporisation à T=T ₅₀ (kcal/mol) <small>Clausius-Clapeyron</small> |
|---|-----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|-----------------------|----------------------------|--|--|
| Naphtalène | 10 | 80 | 218 | 0,80 | 214 | 7,5 | 2 | 11,2 |
| Hexaméthylbenzène | 12 | 168 | 264 | 1,50 | 238 | 9,1 | 19 | 13 |
| Fluorène | 13 | 115 | 298 | 0,77 | 285 | 4,1 | 42 | 14,7 |
| 9-Fluorénone | 13 | 83 | 342 | 0,62 | 294 | 2,7 | 39 | nc |
| Phénanthrène | 14 | 100 | 340 | 0,71 | 282 | 2,7 | 25 | 14,6 |
|  Fluoranthène | 16 | 109 | 384 | 0,63 | 319 | 7,9 | 33 | 15 |
|  Pyrène | 16 | 156 | 393 | 0,63 | 320 | 3,2 | 34 | 16,1 |
|  Triphénylène | 18 | 199 | 432 | 0,67 | 313 | 6,9 | 37 | 16,7 |
|  Tétracène | 18 | 357 | nd | 0,67 | 320 | 2,9 | 45 | 34,5 |
|  Chrysène | 18 | 256 | 448 | 0,67 | 329 | 5,6 | 40 | 31,7 |

| | Nombre Atomes de C | T _{fusion} °C | T _{ébull.} °C | H/C atom. | T ₅₀ °C | E _a kcal/mol | %O ₂ théorique consommé | Enthalpie de vaporisation à T=T ₅₀ (kcal/mol) Clausius-Clapeyron |
|---|-----------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|-----------------------|----------------------------|--|---|
| Triphénylméthane | 19 | 94 | 358 | 0,84 | 282 | 3,2 | 35 | 14,8 |
| Eicosane (n-C ₂₀) | 20 | 37 | 343 | 2,10 | 259 | 2,5 | 38 | 18,1 |
|  Benzo[k]fluoranthène | 20 | 216 | 480 | 0,60 | 348 | 2,9 | 55 | 35,3 |
|  Benzo[ghi]pérylène | 22 | 278 | >500 | 0,55 | 392 | 4,0 | 67 | 32,9 |
|  Coronène | 24 | 439 | 525 | 0,50 | 394 | 2,4 | 66 | 28,1 |
| Octacosane (n-C ₂₈) | 28 | 62 | nd | 2,07 | 304 | 3,2 | 54 | 23,1 |
| Tétratriacontane (n-C ₃₄) | 34 | 73 | nd | 2,60 | 309 | 2,5 | 59 | 28,6 |
|  Décacyclène | 36 | nd | nd | 0,47 | 405 | 3,1 | 61 | nc |
|  Rubrène | 42 | 331 | nd | 0,67 | 337 | 2,9 | 63 | 47,7 |
| Hexaphénylbenzène | 42 | 455 | nd | 0,71 | 348 | 2,5 | 57 | 48,2 |

nc : non calculé, nd : non disponible

Si on compare les résultats obtenus avec certains des hydrocarbures de cette étude avec les résultats obtenus avec ces mêmes hydrocarbures mais dans le test d'oxydation catalytique utilisé au début de ce chapitre, on constate des différences importantes en terme de température de demi-conversion. Ainsi, la T_{50} du naphtalène est ici seulement de 214°C contre 240°C précédemment, pour la 9-fluorènone on trouve un T_{50} de 294°C contre 222°C.

Les figures 25 à 29 établissent des corrélations entre les divers paramètres apparaissant dans le tableau 6. L'influence des propriétés physiques et chimiques de ces hydrocarbures sur la température de demi-conversion est particulièrement illustrée.

Ainsi, dans la figure 25 on observe qu'une relation de type linéaire existe entre la T_{50} et la température d'ébullition. Moins la molécule est volatile plus son oxydation est difficile. Dans tous les cas on observe que la T_{50} est inférieure à la température d'ébullition ce qui semble indiquer qu'une majorité de l'hydrocarbure se vaporise pour pouvoir être oxydée.

Si on compare la T_{50} au nombre de noyaux benzéniques de la structure des hydrocarbures (figure 27), on observe que la température de demi-conversion est fortement dépendante non seulement du nombre total de cycles aromatiques de la structure mais également de la nature plus ou moins condensée de ces cycles. Ainsi, à iso-nombre de cycles aromatiques, on observe que l'oxydation du composé qui possède le plus haut niveau de condensation (c.-à-d. qui possède le plus d'atomes de carbone non porteur d'une liaison avec un atome d'hydrogène) est la plus difficile. Ainsi dans le cas des molécules à 7 cycles, l'oxydation du décacyclène ou du coronène est plus difficile que celle de l'hexaphénylbenzène. Ce dernier hydrocarbure possède pourtant respectivement 6 et 18 atomes de carbone de plus que le coronène et le décacyclène ce qui le rend bien moins volatile que le coronène par exemple (figure 26). *L'influence de la structure chimique s'avère donc un élément tout aussi important avec les hydrocarbures lourds qu'avec les composés plus légers.*

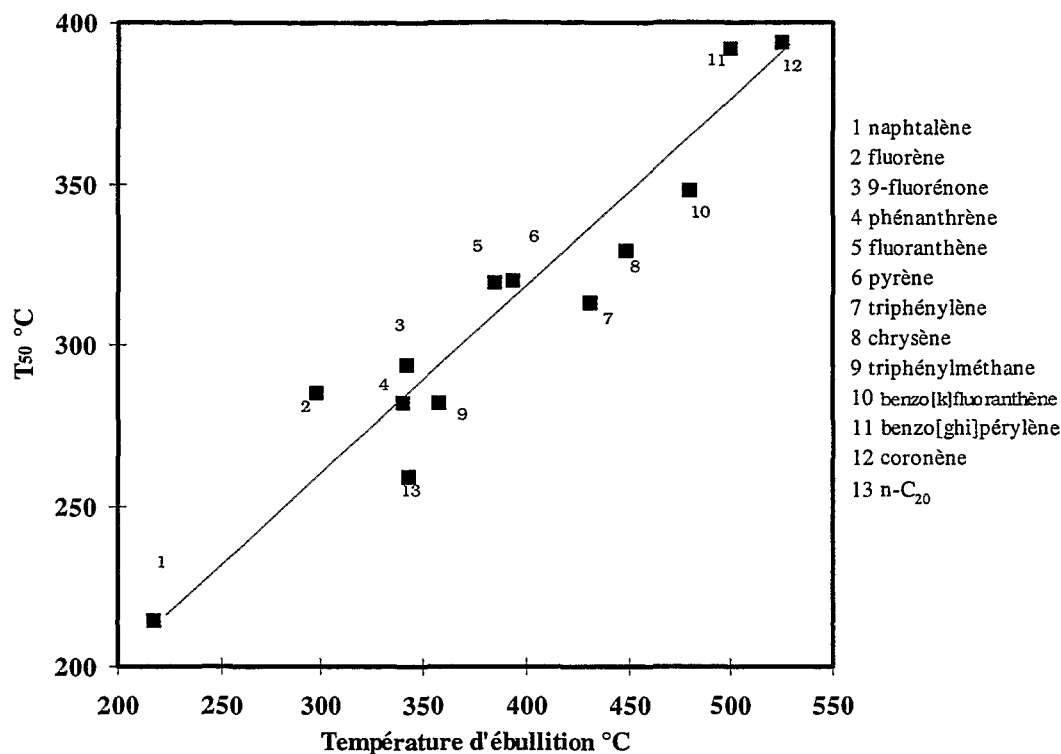


Figure 25 : Corrélation température de demi-conversion et température d'ébullition à pression atmosphérique pour différents hydrocarbures lourds

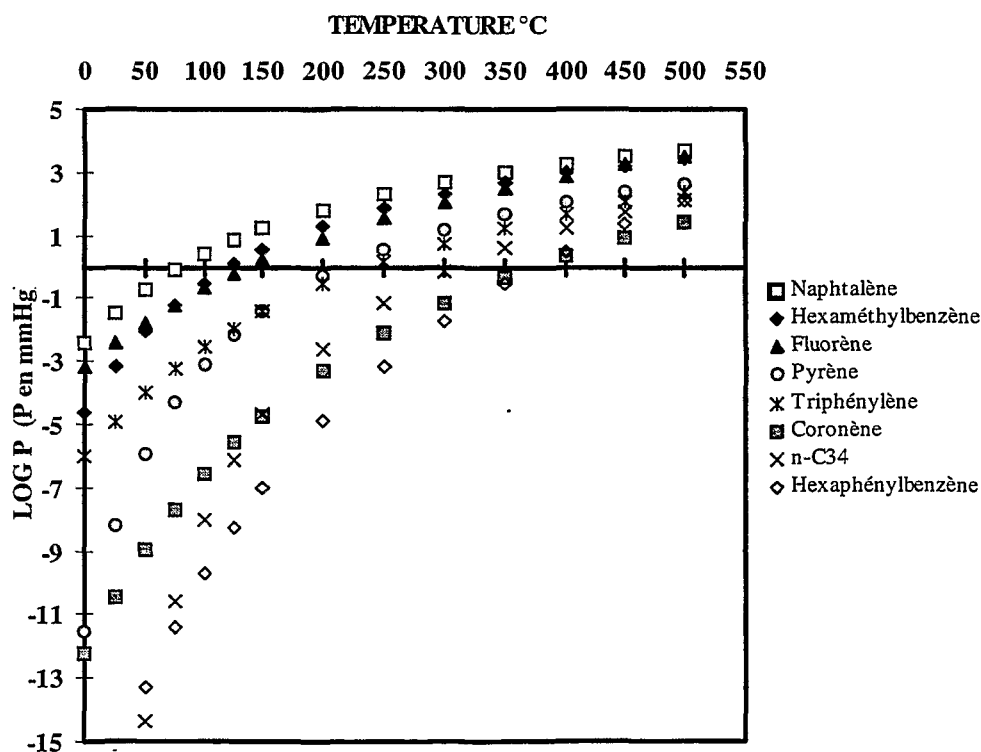


Figure 26 : Influence de la température sur la pression partielle calculée à partir de l'équation d'Antoine de différents hydrocarbures

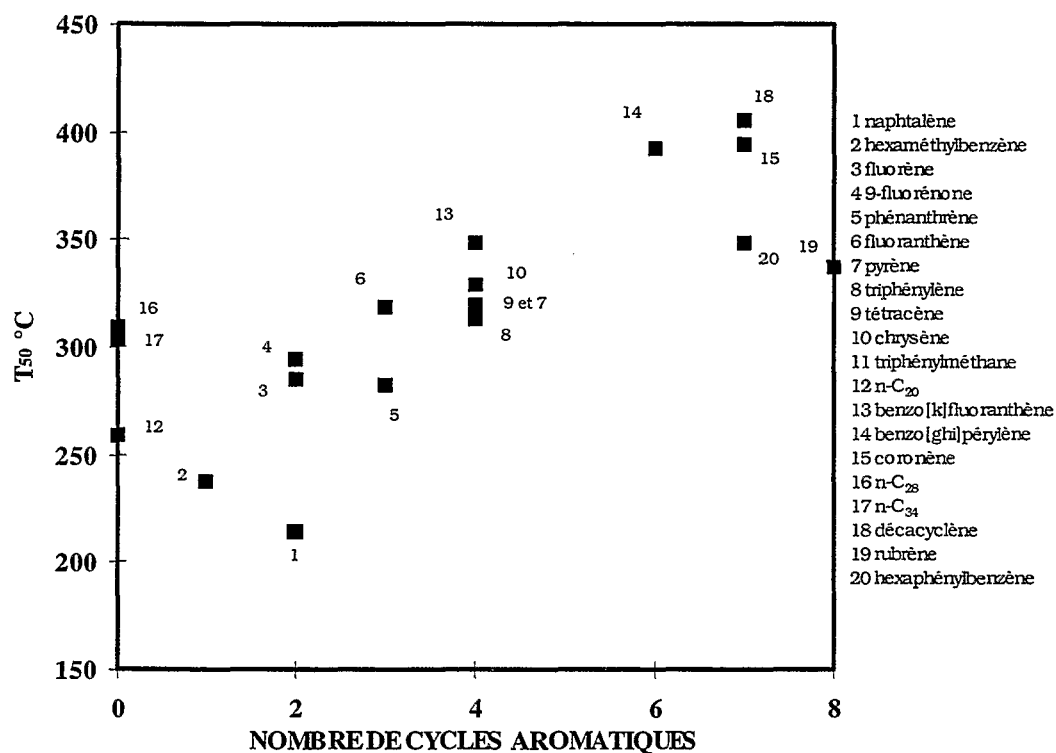


Figure 27 : Corrélation T_{50} et nombre de cycles aromatiques dans la structure pour différents hydrocarbures lourds

Avec les hydrocarbures à 2, 3, et 4 cycles aromatiques, on vérifie également que plus il y a d'atomes de carbone condensés dans la structure plus l'oxydation est difficile (9-fluorénone ou fluorène par rapport au naphthalène, fluoranthène par rapport au phénanthrène, benzo[k]fluoranthène par rapport au triphénylène, pyrène, chrysène ou tétracène).

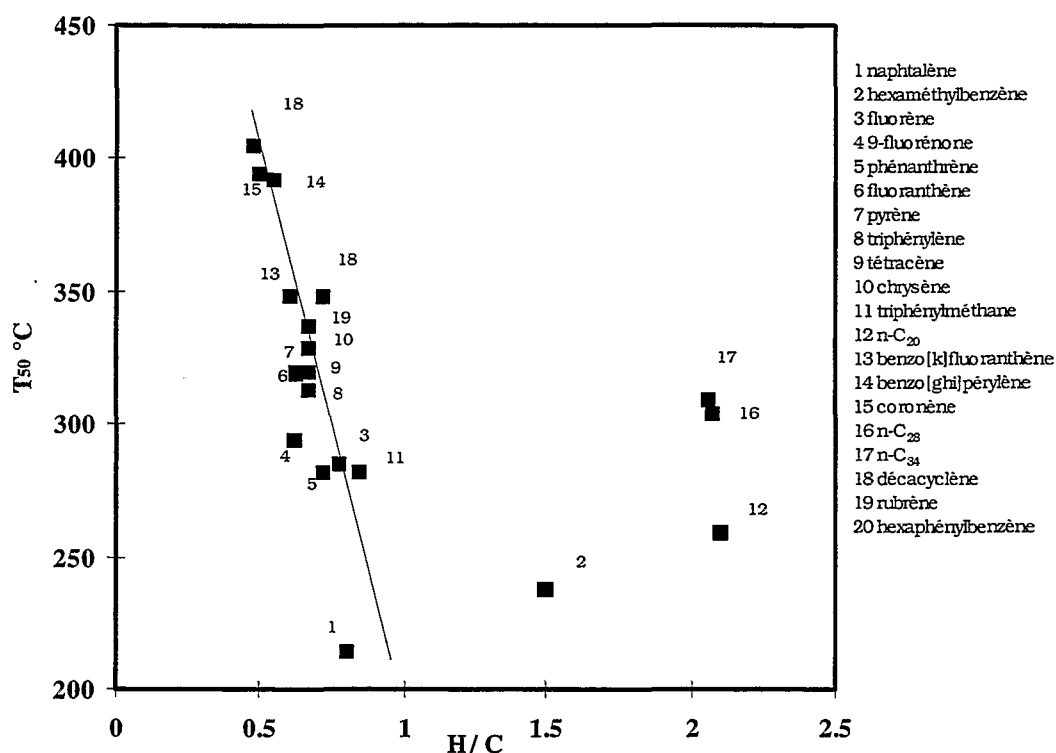


Figure 28 : Corrélation T_{50} et rapport atomique H/C pour divers hydrocarbures lourds

Un autre moyen d'illustrer l'influence du niveau de condensation de cycles sur l'oxydabilité des hydrocarbures est de représenter l'influence du rapport atomique H/C sur la T_{50} , ce qui est illustré dans la figure 28. Pour les molécules à faible rapport H/C (*ie* inférieur à 1) on obtient une très bonne corrélation avec la T_{50} pour l'ensemble des hydrocarbures de cette étude. Ceci semble indiquer que les molécules condensées sont les plus réfractaires à l'oxydation parce qu'elles possèdent peu de liaisons C-H (*ie* un faible rapport H/C). Il est donc possible qu'elles soient les premières liaisons à se rompre dans le mécanisme d'oxydation de ce type de molécules.

Ces résultats semblent cohérents avec ceux obtenus dans la partie V, où le caractère particulièrement réfractaire à l'oxydation de certaines molécules diaromatiques a été montré.

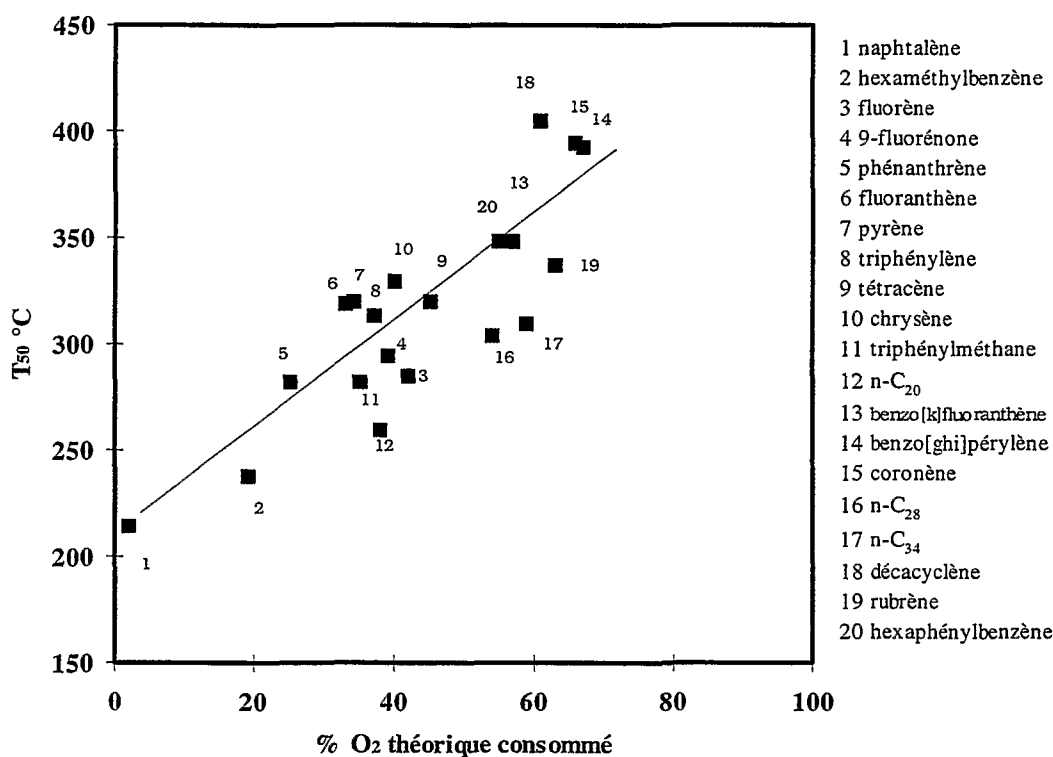


Figure 29 : Corrélation T_{50} et fraction de l'oxygène théorique consommé par la réaction de combustion totale pour divers hydrocarbures lourds.

La nature particulière, dans ces essais, de l'interaction de l'hydrocarbure avec le catalyseur au début de chaque test (mélange mécanique) incite à s'interroger sur la nature physique effective de chaque hydrocarbure au moment de son oxydation. L'oxydation de l'hydrocarbure démarre-t-elle à l'état solide par spill-over d'oxygène pour se poursuivre à l'état liquide et se terminer en phase gazeuse adsorbée ou bien l'oxydation ne se produit-elle que lorsque la molécule a pu se vaporiser puis s'est adsorbée au voisinage du platine au sein de la porosité du catalyseur ? En effet, l'augmentation de température de l'ambiante à 550°C a pour conséquence d'augmenter la tension de vapeur de chaque hydrocarbure et donc d'en vaporiser une quantité de plus en plus importante au cours du test. Les molécules ainsi vaporisées sont ensuite susceptibles de pénétrer dans la porosité du support (l'alumine utilisée possédant des tailles de pores suffisantes s'étalant entre 80 et 20000 Å) et de s'adsorber au voisinage des particules de platine pour y subir la réaction d'oxydation. Les molécules qui n'auront pas eu le temps de pénétrer dans la porosité du catalyseur ne seront donc pas oxydables par le catalyseur et ne vont donc pas générer de consommation d'oxygène. Par ailleurs, si les molécules se vaporisent à une température trop inférieure à leur domaine d'oxydation qui, lui, est dépendant de leur structure chimique, elles ne seront pas oxydées non plus. Il est alors possible de calculer pour chaque hydrocarbure la quantité d'oxygène théorique nécessaire à l'oxydation en CO₂ et H₂O de la totalité des molécules engagées dans le test. L'analyse, par le catharomètre, de l'oxygène au cours du test permet de calculer la fraction de l'oxygène théorique réellement consommée (voir tableau 6). La figure 29 représente cette quantité en fonction de la T_{50} .

On constate que plus l'oxydabilité des hydrocarbures est faible, plus la fraction de l'oxygène théorique nécessaire à l'oxydation totale est élevée. Ceci indique donc que les molécules les plus difficiles à oxyder *au vu de leur T_{50}* sont également celles qui sont les plus difficiles à vaporiser. La fraction d'oxygène théorique consommée varie entre 2 et 66% pour un domaine de T_{50} variant de 220 à 400°C. On peut distinguer en particulier le comportement des n-alcanes n-C₂₀, n-C₂₈ et n-C₃₄. Comme on l'a vu dans la partie II de ce chapitre on devrait s'attendre à un comportement très similaire de ces composés de part leur nature chimique (longueur de chaîne très supérieure à 10 ou 12 atomes de carbone). Or on observe une différence importante dans leurs T_{50} respectives (260°C pour l'eicosane, 310°C pour le tétratriacontane) et un écart important dans la fraction d'O₂ consommée (38% pour n-C₂₀, 59% pour n-C₃₄). *On peut donc suspecter que l'écart de réactivité observé est lié aux propriétés de vaporisation différentes de ces hydrocarbures.*

Pour les autres hydrocarbures étudiés, en particulier les polyaromatiques, ce type de comparaison est rendu plus délicat dans la mesure où on ne sait, à priori, rien sur leur réactivité intrinsèque dans ce test (c'est précisément ce qu'on cherche à déterminer).

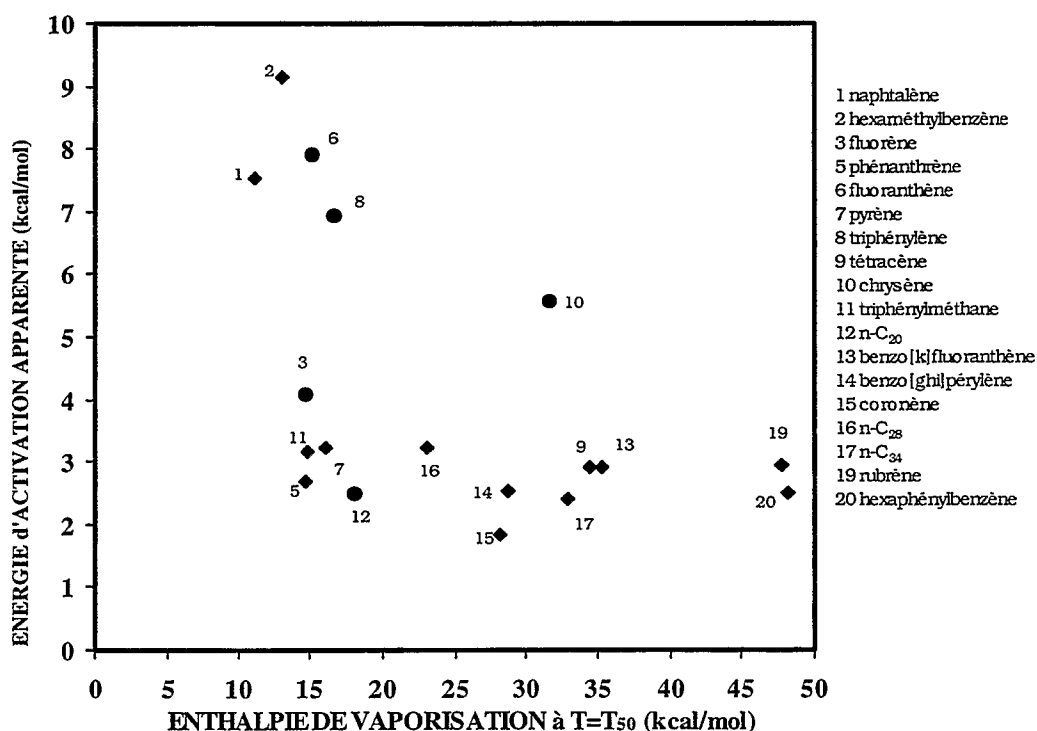


Figure 30 : Corrélation énergie d'activation apparente (incrément thermique) et enthalpie de vaporisation à $T = T_{50}$ calculée à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron

Par ailleurs, les résultats du tableau 6 indiquent que les valeurs d'incrément thermique calculées pour chacun des hydrocarbures testés sont particulièrement faibles par rapport aux valeurs communément admises pour l'oxydation des hydrocarbures sur platine supporté (de l'ordre de 20 à

30 kcal/mol). Dans cette étude, l'incrément thermique le plus élevé obtenu est seulement de 9 kcal/mol (hexaméthylbenzène). Les valeurs les plus basses sont en général obtenues avec les composés les plus réfractaires à l'oxydation. Dans la figure 30 on a comparé les valeurs d'incrément thermique calculées avec l'enthalpie de vaporisation (ΔH^v) des hydrocarbures à leur température de demi-conversion calculée à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron ^(*). Des valeurs d'incrément thermique aussi faibles laissent supposer des problèmes de limitations diffusionnelles dans le test au cours de la première partie de leur oxydation (l'incrément thermique étant calculé à partir de conversions inférieures à 20%).

^(*) Relation de Clausius-Clapeyron :

$$\Delta H_{T=T_{50}}^v = \frac{R \times (P_1 - P_2)(T_{50})^2}{(T_2 - T_1) \times P_{T=T_{50}}}$$

avec $T_1 = T_{50} - 25K$, $T_2 = T_{50} + 25K$, P_1 et P_2 les pressions de vapeur saturante de l'hydrocarbure aux températures T_1 et T_2 calculées à partir de l'équation d'Antoine reliant la pression partielle à la température, R constante des gaz parfaits ($1.985 \text{ cal/mol.K}^{-1}$), ΔH^v enthalpie de vaporisation en cal/mol, T_{50} température de demi-conversion en K.

La figure 30 met en évidence que l'enthalpie de vaporisation est supérieure voire très supérieure dans la plupart des cas à la valeur de l'incrément thermique. Ceci laisse supposer que la vaporisation des hydrocarbures dans le domaine principal de conversion des hydrocarbures ($\pm 25^\circ\text{C}$ de part et d'autre de la T_{50}) n'est pas suffisante ce qui a pour effet d'aplanir la courbe de conversion dans le domaine des plus basses températures et de la décaler vers les plus hautes températures dans le domaine de la zone de conversion.

Il est donc possible que les valeurs de T_{50} que l'on a déterminées soient décalées par rapport à leur valeur réelle absolue. Ceci est particulièrement gênant pour l'interprétation des données de T_{50} par rapport à la structure chimique des hydrocarbures, ce qui est l'objet de ce chapitre. Cependant les fractions d'oxygène théorique calculées évoluent globalement dans un domaine assez restreint (35 à 65%). Ceci peut signifier que la volatilité des hydrocarbures, bien que jouant un rôle important dans la détermination des courbes de conversion, ne peut expliquer à elle seule les grandes différences de comportement observées. Ces dernières pourraient donc bien être le fait de réactivités intrinsèques significativement différentes. Ainsi, le cas de l'hexaphénylbenzène en comparaison de celui du coronène est particulièrement intéressant et significatif. Le premier est particulièrement peu volatil car il possède beaucoup d'atomes de carbone (42) et il a une structure aromatique, le second ne possède que 24 atomes de carbone, sa structure est de type aromatique condensée et il possède pourtant une T_{50} de l'ordre de 50°C supérieure à celle de l'hexaphénylbenzène.

Il semble donc que l'interprétation des données de cette étude doit être faite avec prudence. Dans certains cas des différences importantes de réactivité peuvent être attribuées à des propriétés de réactivité intrinsèques très différentes, dans d'autres cas, l'influence de volatilités très différentes de plusieurs hydrocarbures de structure chimique voisines peut en être la cause.

VI.C. Conclusions :

L'oxydation en température programmée des hydrocarbures très lourds à partir d'un mélange mécanique hydrocarbure/catalyseur a permis de montrer qu'il existe une grande variété de réactivité parmi les hydrocarbures lourds. Les composés possédant le plus grand nombre de noyaux aromatiques condensés semblent être les molécules les plus réfractaires à l'oxydation. Toutefois, leur manque de volatilité est responsable de limitations diffusionnelles qui limitent la portée des résultats obtenus. Afin d'éviter cet écueil, il serait judicieux d'étudier la réactivité de ce type molécule en les plaçant dès le départ en contact avec la phase active sans avoir à les vaporiser. Un dépôt par imprégnation par un solvant organique pourrait s'avérer assez utile. Ce type d'approche a déjà été abordé avec succès par Barbier *et al.* [15] avec le coronène.

Néanmoins, malgré les problèmes inhérents au type d'interaction initial choisi dans ce test (mélange mécanique) il semble que les différences de propriétés chimiques et physiques qui existent pour plusieurs types d'hydrocarbures lourds révèlent finalement toute la problématique de l'oxydation des particules Diesel en condition réelle. En effet, avec de vraies particules, le contact des hydrocarbures de la fraction organique soluble (SOF) avec le catalyseur est limité par la surface de contact entre la particule et le catalyseur. On conçoit aisément qu'en fonction de la température de fonctionnement du pot Diesel, une partie des hydrocarbures de la SOF puisse se revaporiser et accéder à la porosité du catalyseur. Nos résultats montrent qu'à une température donnée il est très probable que seuls les hydrocarbures les plus légers auront une chance d'être convertis et donc qu'en dehors de toute considération relative au temps de séjour moyen de la particule Diesel avec la surface du catalyseur, la SOF des particules bien que diminuant par le traitement catalytique risque de se révéler chargé en hydrocarbures plus lourds et plus réfractaires.

VII. Conclusion :

Les résultats obtenus dans ce chapitre mettent en évidence des comportements très différents des hydrocarbures lors de leur oxydation totale. Il s'avère également qu'il est difficile de tirer une loi générale de comportement des hydrocarbures tant le nombre de cas particuliers est élevé. Le tableau 7 ci-après résume les résultats obtenus avec l'ensemble des hydrocarbures étudiés dans ce chapitre (à l'exception des tests d'oxydation en température programmée).

Il ressort tout de même de ces résultats que dans le cas des alcanes, c.-à-d. le cas des molécules faiblement adsorbées, la réactivité semble être entièrement gouvernée par la capacité de ces molécules à subir une première étape de déshydrogénation. Ceci a été mis en évidence par l'étude de certains alcanes particulièrement ramifiés.

L'étude des alcènes a montré qu'une molécule présentant une fonctionnalité telle que la présence d'une double liaison avait finalement un comportement très différent de celui d'un alcane. Son oxydabilité est gouvernée par la force d'adsorption de la double liaison. Celle-ci est assez élevée dans le cas des alcènes terminaux. En revanche, lorsque la double liaison est substituée par des groupements encombrés ou lorsque le nombre de substituants est élevé, la force d'adsorption peut être considérablement diminuée par effet stérique ce qui permet de limiter la compétition d'adsorption avec l'oxygène sur les sites métalliques et donc augmente l'oxydabilité.

L'étude des composés oxygénés aliphatiques a montré que la présence d'un groupement carbonyle dans une structure hydrocarbonée de type aliphatique bouleverse la réactivité de cette molécule. Ainsi outre la possibilité d'adsorption offerte par l'intermédiaire de la double liaison carbonyle, le caractère électroattracteur de l'oxygène modifie la force des liaisons voisines ce qui a pour effet d'en favoriser la rupture dans le cas des aldéhydes, cétones, et acides. Le cas de l'ester éthylique de l'acide hexanoïque est très intéressant. La présence du groupement éthyle stabilise le groupement carboxylate et cette molécule s'oxyde à une température environ 50°C supérieure à celle de l'acide correspondant. Son comportement devient sensiblement équivalent à celui du n-octane.

L'étude des composés aromatiques a permis de montrer que les composés monoaromatiques substitués sont légèrement plus difficiles à oxyder que les molécules insaturées de type éthylénique. Le benzène constitue une exception, il s'oxyde assez aisément par rapport à ses homologues substitués.

L'étude de la nature et du nombre de substituants d'un noyau aromatique a montré que si ce substituant possède une structure aliphatique facilement éliminable (c.-à-d. aisément déshydrogénable), le composé se comporte à peu près comme le benzène (cas du décylbenzène). Si il comporte une structure très branchée et encombrée, son comportement tend également à se

rapprocher à celui du benzène ce que nous avons interprété comme la conséquence d'une gêne stérique à l'adsorption plane du noyau aromatique sur le métal. L'effet du nombre de substituants méthyles sur un noyau benzénique a permis de montrer qu'un faible taux de substitution induit peu de différence de comportement avec le composé monosubstitué et qu'un très fort taux de substitution permet de se rapprocher du composé non substitué (benzène).

Enfin, l'étude des composés polycycliques s'est montrée très riche. Il semble que la présence de noyaux condensés, aromatiques ou non, apporte une certaine **résistance** à l'oxydation. Ainsi, dans le cas de la décaline et du perhydrofluorène l'oxydation est plus difficile que celle des alcanes de nombre d'atomes de carbone équivalent. Globalement, ces molécules semblent plus difficiles à éliminer que les composés monoaromatiques ou aliphatiques insaturés (alcènes, diènes).



























































L'étude de l'influence de la présence simultanée de cycles aromatiques et non aromatiques condensés a permis de montrer que les molécules possédant cette particularité sont plus réfractaires à l'oxydation qu'on ne pouvait s'y attendre (*cf.* tétraline, dihydrophénanthrène).

Des débuts d'interprétation des phénomènes chimiques impliqués par l'oxydation ont pu être donnés dans ce chapitre, mais, des résultats complémentaires seront présentés dans le chapitre III. En effet dans certains cas il a été fait allusion à l'observation d'intermédiaires d'oxydation, leur nature sera précisée par la suite. Une approche mécanistique s'appuyant sur la formation et la sélectivité de formation de certains intermédiaires, observés avec quelques hydrocarbures, sera présentée.

Par ailleurs, il semble que la force d'adsorption des hydrocarbures peut jouer un rôle prépondérant dans certains cas. Un moyen élégant de mise en évidence de son importance est l'étude de mélanges binaires d'hydrocarbures présentant à priori des forces d'adsorption très différentes. Un certain nombre d'expériences ont été réalisées à l'aide de ce moyen et seront également présentées dans ce chapitre II.

Enfin des essais d'oxydation en température programmée d'hydrocarbures très lourds en mélange mécanique avec le catalyseur ont mis en évidence le rôle particulièrement inhibiteur à l'oxydation de la présence de cycles benzéniques multi-condensés. Une classification précise des hydrocarbures est compliquée par l'existence de problèmes diffusionnels liés aux faibles volatilités des molécules mises en jeu.

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des T_{10} des hydrocarbures étudiés dans le chapitre I :

| HYDROCARBURE | T_{10} °C | HYDROCARBURE | T_{10} °C |
|---|-------------|--|-------------|
| n-alcane | | 2-octanone  | 149 |
| n-hexane  | 243 | acide octanoïque  | 145 |
| n-heptane  | 204 | hexanoate d'éthyle  | 205 |
| n-octane  | 202 | n-alkyl-, cycloalkylbenzènes | |
| n-nonane  | 181 | benzène  | 190 |
| n-décane  | 171 | toluène  | 216 |
| n-hexadécane  | 167 | éthylbenzène  | 226 |
| eicosane  | 165 | n-propylbenzène  | 221 |
| iso-alcane | | n-butylbenzène  | 225 |
| 2,3-diméthylbutane  | 260 | n-décylbenzène  | 193 |
| 2,2- diméthylbutane  | 312 | cyclohexylbenzène  | 220 |
| 3-méthylpentane  | 254 | isoalkylbenzènes | |
| 3,3-diméthylpentane  | 272 | tertiobutylbenzène  | 182 |
| 2,2,3-triméthylbutane  | 262 | 1,3,5-triisopropylbenzène  | 190 |
| 2,2,3,3-tétraméthylbutane  | 322 | 1,4-ditertiobutylbenzène  | 177 |
| 2,2-diméthylhexane  | 245 | polyméthylbenzènes | |
| 2,2,4-triméthylpentane  | 250 | m-xylène  | 213 |
| 2,3,4-triméthylpentane  | 197 | 1,3,5-triméthylbenzène  | 211 |
| 2-méthylheptane  | 195 | hexaméthylbenzène  | 195 |
| 2,2,5-triméthylhexane  | 211 | monoaromatiques oxygénés | |
| 2,2,4,4,6,8,8-heptaméthylnonane  | 192 | acide benzoïque  | 222 |
| n-alcènes, cycloalcènes | | benzoate d'éthyle  | 188 |
| cyclohexène  | 196 | composés polycycliques | |
| 1-heptène  | 198 | décaline  | 205 |
| 1-octène  | 200 | tétraline  | 230 (221)* |
| 1-décène  | 198 | 1-méthylnaphtalène  | 238 |
| iso-alcènes | | acénaphène  | 243 (246)* |
| 2,3-diméthyl 2-butène  | 162 | acénaphtylène  | 255 |
| 2,3,3-triméthyl 1-butène  | 160 | fluorène  | 197 (223)* |
| 2,4,4-triméthyl 1-pentène  | 176 | perhydrofluorène  | 215 |
| 2,4,4-triméthyl 2-pentène  | 166 | 9,10 dihydrophénanthrène  | 245 (252)* |
| oxygénés aliphatiques | | 9-fluorènone  | 222 |
| heptanal  | 159 | 1,4 naphtoquinone  | 221 |
| octanal  | 157 | anhydride phtalique  | 218 |

* entre parenthèses figure la T_{10} recalculée en déduisant la formation d'intermédiaires d'oxydation. Pour plus de détails se reporter à la partie II.B du chapitre II.

- [1] Bart J.M., *Thèse*, Nancy I, (1992).
- [2] *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th edition, p. 10-207 à 228, CRC Press Inc., Boca Raton, Floride, USA, (1995).
- [3] Sokolovskii V.D., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, **32**, (1990), pp. 1-49.
- [4] Duprez D., *J. Chim. Phys.*, **92**, (1995), pp. 1952-1983.
- [5] *id.* réf [2], pp. 9-63 à 9-67.
- [6] Seakins P.W., Pilling M.J., Niiranen J.T., Gutman D. and Krasnoperov L.N., *J. Phys. Chem.*, **96**, (1992), pp. 9847-9855.
- [7] Yu Yao Y.F., *J. Catal.*, **87**, (1984), pp.152-162.
- [8] Schwartz A., Holbrook L.L. and Wise H., *J. Catal.*, **21**, (1971), pp. 199-207.
- [9] Ismagilov Z.R., Naumenko S.V., Dobrynkin N.M. and Popovski V.V., *React. Kinet. Catal. Lett.* **23**(1), (1984), pp. 79-84.
- [10] *Chimie Organique, Volume 2 "Réactions"*, Allinger N.L., Cava M.P., De Jongh D.C., Johnson C.R., Lebel N.A. and Stevens C.L., McGraw-Hill eds, Paris, (1976).
- [11] Amon-Mézière I., *Thèse*, Nancy I, (1996).
- [12] Barresi A.A. and Baldi G., *Ind. Eng. Chem. Res.* , **33**, (1994), pp. 2964-2974.
- [13] Barresi A.A., Pommereul J., and Baldi. G., *Odours&VOC's J.*, **1**(2), (1995), pp.153-154
[Preprints 3rd Odours & VOC's Congress, Paris, France, 20-22 juin 1995].

- [14] Golodets G.I., in "Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen", Elsevier, Amsterdam, (1983), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **15**, (1983).
- [15] Barbier J., Churin E. and Marecot P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **6**, (1987), pp. 910-916.

CHAPITRE II

INTERMEDIAIRES ET MECANISMES D'OXYDATION

| | |
|---|------------|
| I. Introduction : | 109 |
| II. Formation d'intermédiaires d'oxydation : | 109 |
| II.A. Cas des composés monoaromatiques : | 109 |
| II.A.1. Cas des n-alkyl- et polyméthyl- benzènes : | 109 |
| II.A.2. Cas des alkylbenzènes encombrés : | 112 |
| II.B. Cas des composés polycycliques : | 113 |
| II.B.1. Cas du 9,10 dihydrophénanthrène : | 113 |
| II.B.2. Cas de l'acénaphène : | 114 |
| II.B.3. Cas du fluorène : | 114 |
| II.B.4. Cas de la tétraline : | 116 |
| II.C. Interprétations : | 116 |
| II.C. Cas des alcènes : | 122 |
| II.C.1. Cas du 1-nonène : | 122 |
| II.C.2. Cas du 2,3,3 triméthyl 1-butène : | 124 |
| II.C.3. Interprétation : | 124 |
| III. Conclusions : | 126 |

I. Introduction :

Lors de l'étude décrite dans le chapitre précédent de la Partie B, l'analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse, a mis en évidence la présence d'intermédiaires d'oxydation et/ou de sous-produits avec certains hydrocarbures. Dans ce chapitre nous montrerons qu'à l'aide de la technique de la spectrométrie de masse couplée à la chromatographie (GC-MS) il nous a été possible d'identifier certains de ces composés. Nous avons pu en tirer des enseignements sur les mécanismes *possibles* de l'oxydation totale de quelques composés représentatifs.

Notre test catalytique n'étant pas couplé en ligne avec l'appareil de GC-MS, nous avons piégé le gaz en sortie de réacteur dans des ampoules à gaz refroidies dans la carboglace. Il est possible que certains hydrocarbures très légers, issus de réactions de craquage, n'aient pas pu être piégés.

L'apport de la spectrométrie de masse n'intervient que pour l'identification des pics principaux autres que celui de l'hydrocarbure de départ (détails voir Partie B, IV.1.C). La quantification des composés formés se fait par analogie entre le chromatogramme de l'analyse en ligne et celui du couplage GC-MS.

A partir des données qualitatives de la spectrométrie de masse et quantitatives de l'analyse chromatographique en ligne, des propositions de mécanisme d'oxydation seront faites.

II. Formation d'intermédiaires d'oxydation :

II.A. Cas des composés monoaromatiques :

II.A.1. Cas des n-alkyl- et polyméthyl- benzènes :

Nous avons identifié la formation de benzène lors de l'oxydation des polyméthylbenzènes et des n-alkylbenzènes. Les figures 1 et 2 représentent les sélectivités de formation en benzène obtenues en fonction de la conversion de l'hydrocarbure de départ. La sélectivité est calculée comme étant le rapport entre le nombre de moles de benzène formées et le nombre de moles de composé de départ transformées à une température donnée.

Dans tous les cas nous n'avons pas observé d'intermédiaires autres que le benzène ou d'autres sous-produits d'oxydation (méthane, dérivés oxygénés). La sélectivité calculée est toujours inférieure à 5% et décroît lorsque la conversion du produit de départ augmente.

Il apparaît clairement que dans le cas des polyméthylbenzènes la sélectivité en benzène est plus élevée que dans le cas des n-alkylbenzènes. Le cas du toluène, commun aux deux séries fait exception, ce qui peut suggérer un comportement particulier de ce composé. Enfin dans la série des

n-alkylbenzènes, le décylbenzène semble se comporter intermédiairement entre le toluène et les autres dérivés alkylé de chaîne plus courte.

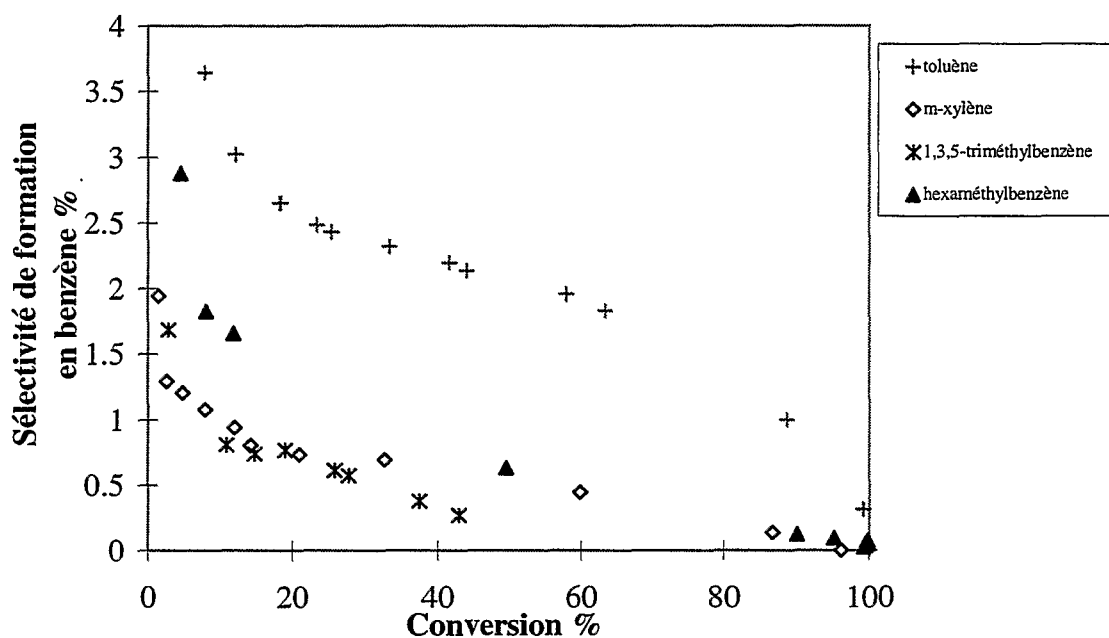


Figure 1 : Sélectivité de formation en benzène dans l'oxydation des polyméthylbenzènes.

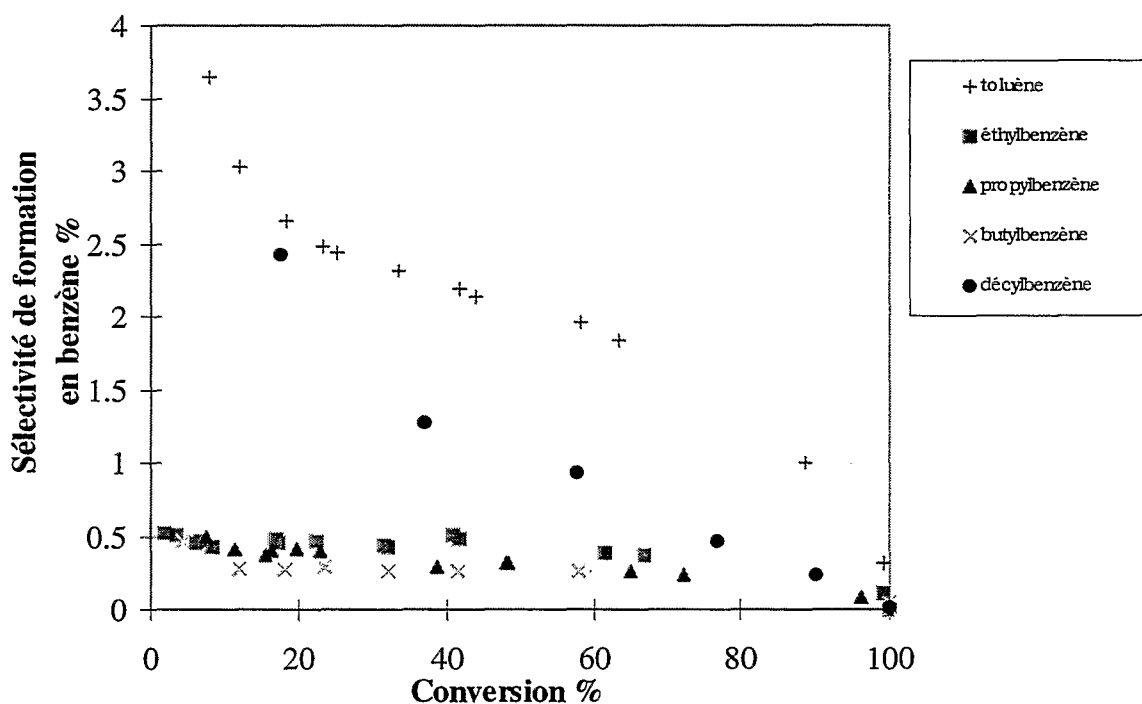


Figure 2 : Sélectivité de formation en benzène dans l'oxydation des n-alkylbenzènes.

Dans le cas des n-alkylbenzènes, on constate que la sélectivité de formation en benzène est environ cinq fois plus importante avec le toluène qu'avec l'éthyl-, le propyl- et le butylbenzène (voir

figure 2) dont les sélectivités sont faibles et très voisines. Le cas du n-décylbenzène est intermédiaire.

On a vu, dans le chapitre I, que le domaine de conversion des alkylbenzènes était relativement proche (à l'exception du décylbenzène qui présente une oxydabilité équivalente à celle du benzène). Cette observation pourrait laisser supposer que le mécanisme d'oxydation de ces composés pourrait être le même, leur structure chimique étant très voisine. *La figure 2 prouve au contraire que la longueur de la chaîne alkyle est importante et oriente plus ou moins vers la formation de benzène.*

Dans le cas où la chaîne latérale possède au moins deux atomes de carbone, il y a possibilité de rupture d'au moins une liaison C-H de type secondaire, de façon analogue avec ce qui est observé avec les alcanes, ce qui peut mener à déshydrogéner partiellement la chaîne. Ceci n'est pas possible avec le toluène où seule la désalkylation oxydante peut avoir lieu (figure 3, réaction 2).

Si l'on représente le mécanisme d'oxydation des alkylbenzènes selon un schéma de type parallélo-consécutif (voir figure 3), on peut considérer que la voie d'oxydation directe (1) est favorisée dans le cas des alkylbenzènes de longueur de chaîne au moins égale à deux atomes de carbone. Dans le cas du toluène et du décylbenzène la voie (2) + (3) serait favorisée. Elle pourrait correspondre à une rupture de la liaison $C_{\text{aro}}-C_{\text{sp}}^3$ préalable à l'oxydation du noyau aromatique pour le toluène et à un craquage rapide de la chaîne alkyle longue du décylbenzène. Ce type de schéma a été proposé par Germain [1] et Golodets [2] pour l'oxydation totale des hydrocarbures sur métaux nobles mais en faisant intervenir un intermédiaire oxygéné comme produit formé selon la voie (2).

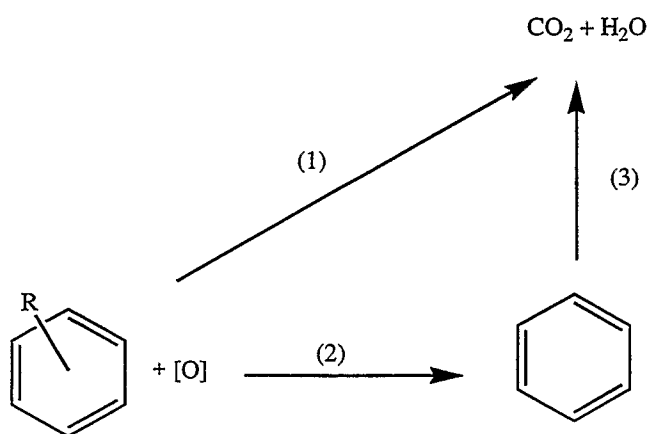


Figure 3 : Proposition de mécanisme d'oxydation des alkylbenzènes selon un schéma de type parallélo-consécutif.

Une autre possibilité est la formation intermédiaire d'un composé de type benzoate qui peut se transformer ensuite très rapidement en benzène [6].

La faible sélectivité observée (toujours inférieure à 5%) pourrait s'expliquer par la plus forte réactivité du benzène formé par rapport à ses homologues substitués entraînant sa rapide oxydation

au fur et à mesure de sa formation. Les valeurs plus élevées de sélectivité en début de conversion peuvent s'expliquer par la plus forte adsorption du composé alkylé comparativement au benzène.

Une autre explication de cette sélectivité faible serait le dégagement de chaleur créé par le craquage de la chaîne latérale lorsqu'elle est longue. L'énergie ainsi libérée pourrait ensuite faciliter l'oxydation du noyau aromatique si l'on suppose que les énergies d'activation du noyau et de la chaîne latérale sont différentes, ce qui semble tout à fait plausible quand on considère leur différence de structure.

Dans le cas des polyméthylbenzènes, la sélectivité de formation en benzène est plus élevée que celle des n-alkylbenzènes. Elle se rapproche de celle du toluène surtout à faible conversion. Il semblerait donc que le mécanisme d'oxydation de ces hydrocarbures soit plutôt orienté selon la voie (2) du mécanisme que nous proposons dans la figure 3.

II.A.2. Cas des alkylbenzènes encombrés :

Nous avons comparé dans la figure 4 les sélectivités de formation en benzène obtenues avec le tertiobutyl- et le paradi-tertobutyl-benzène ainsi que celle du toluène et du n-butylbenzène.

On constate que la présence d'un groupement tertiobutyle augmente fortement la sélectivité en benzène par rapport à un groupement n-butyle mais sans atteindre la valeur obtenue avec le toluène.

Nous interprétons ce résultat par la grande difficulté à déshydrogéner un groupement tertiobutyle (la formation d'une oléfine intermédiaire telle que l' α -méthylstyrène nécessiterait une rupture de liaison C-C beaucoup plus énergétique que la rupture qu'une liaison C-H de type secondaire ou tertiaire).

Le benzène formé serait donc obtenu par rupture directe de la liaison $C_{\text{aro}}-C_{\text{sp}}^3$ comme dans le cas du toluène. La sélectivité plus faible calculée pourrait être attribuée à la plus grande oxydabilité des composés encombrés par rapport au benzène.

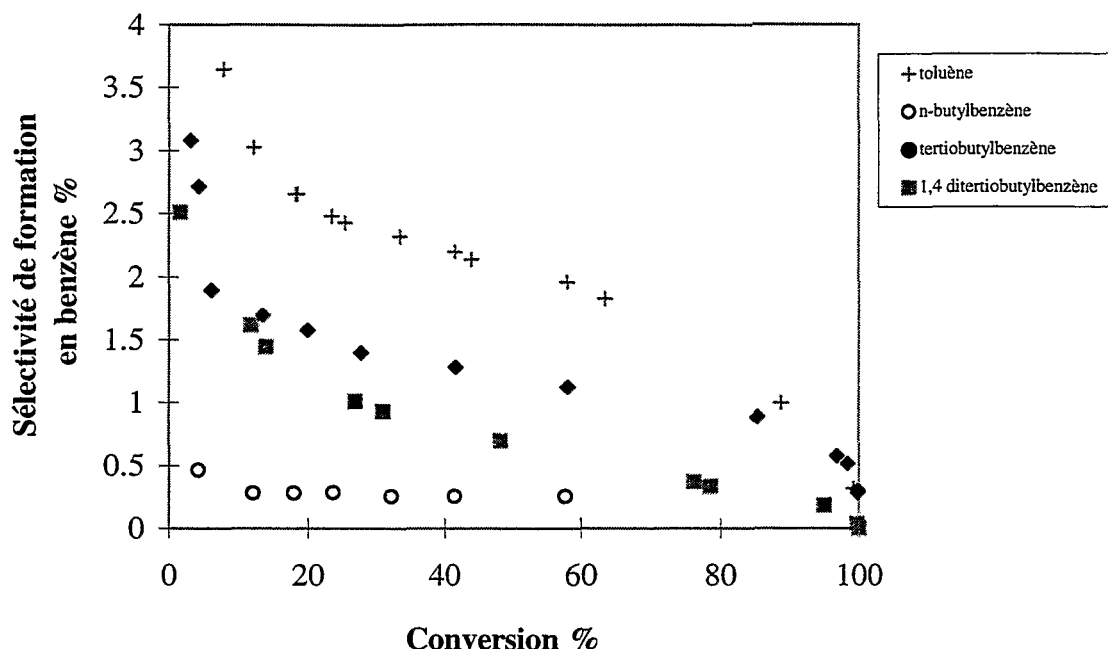


Figure 4 : Sélectivité de formation en benzène dans l'oxydation des alkylbenzènes encombrés, comparaison avec le toluène et le butylbenzène.

II.B. Cas des composés polycycliques :

Nous nous sommes intéressés au comportement de quelques composés diaromatiques tels que la tétraline, le fluorène, l'acénaphène et le dihydrophénanthrène. On a vu précédemment que la plupart de ces composés semblaient plus réfractaires à l'oxydation que les composés monoaromatiques. Il nous a semblé intéressant de déterminer s'il existe un lien entre le mécanisme d'oxydation de ces composés et leur manque de réactivité et si la forte adsorption de ces molécules, de par leur structure cyclique condensée, joue également un rôle important sur la formation d'intermédiaires d'oxydation.

II.B.1. Cas du 9,10 dihydrophénanthrène :

Nous avons montré dans le chapitre I que l'oxydation de ce composé est difficile. La figure 5 montre qu'il se forme une très forte quantité de phénanthrène dès les faibles conversions. Il semble donc que le phénanthrène soit un produit primaire d'oxydation du dihydrophénanthrène. Une fois formé à la surface du catalyseur, le caractère réfractaire à l'oxydation du phénanthrène expliquerait pourquoi le composé dihydrogéné de départ, a priori plus réactif car porteur de deux atomes de carbone Sp^3 , paraît si difficile à éliminer.

II.B.2. Cas de l'acénaphène :

Comme le dihydrophénanthrène, ce composé est difficile à éliminer. La figure 6 montre qu'il se forme une très forte quantité d'acénaphthylène dès les faibles niveaux de conversion. Ici aussi, à partir d'un hydrocarbure de départ plus réactif on forme un intermédiaire réfractaire à l'oxydation.

II.B.3. Cas du fluorène :

De façon identique au dihydrophénanthrène et à l'acénaphthène, il se forme des quantités importantes de fluorénone. La sélectivité de formation de ce composé se trouve en figure 7. On observe également des traces de dibenzofurane, biphenyle, orthobenzyltoluène et d'acide phtalique.

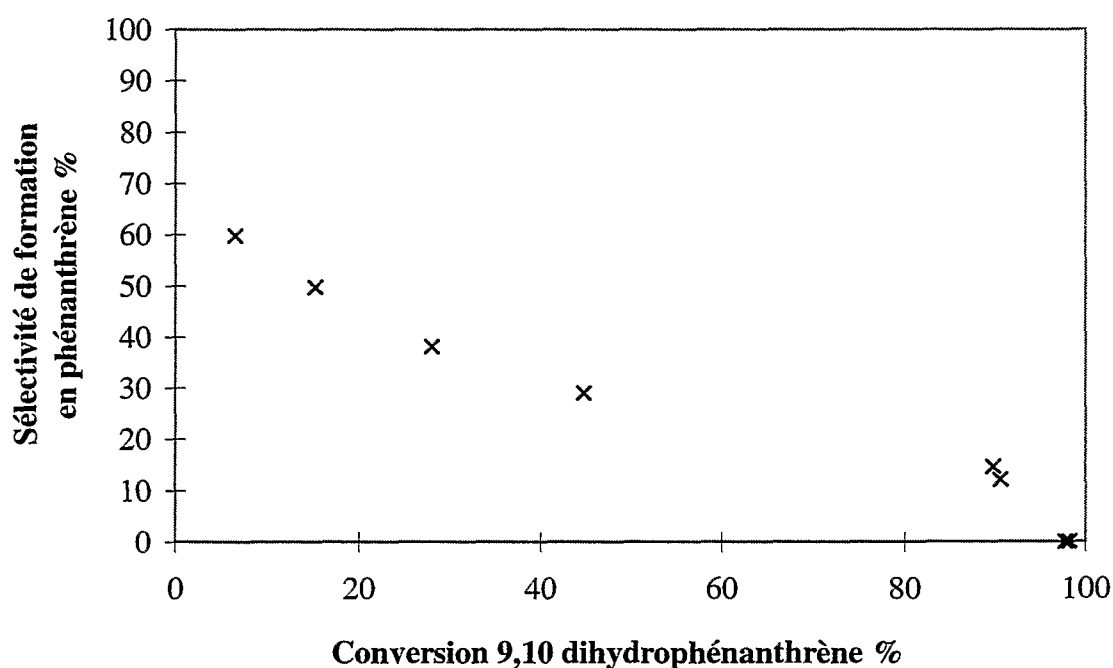


Figure 5 : Sélectivité de formation en phénanthrène dans l'oxydation du 9,10 dihydrophénanthrène.

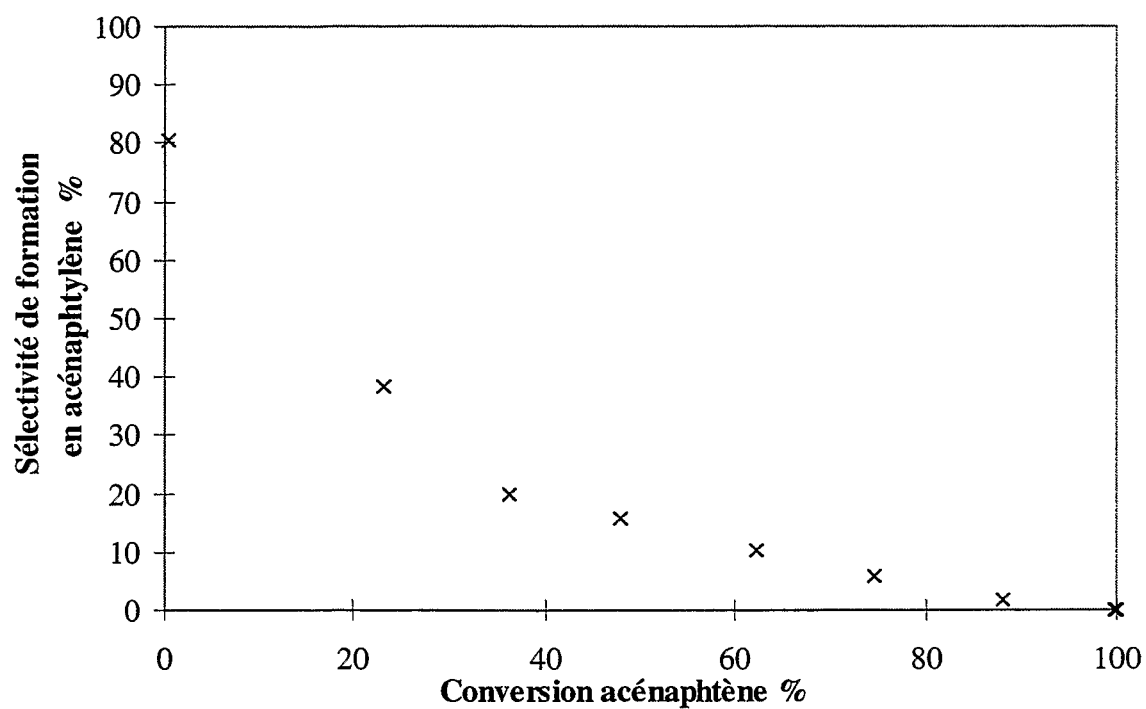


Figure 6 : Sélectivité de formation en acénaphtylène dans l'oxydation de l'acénaphène.

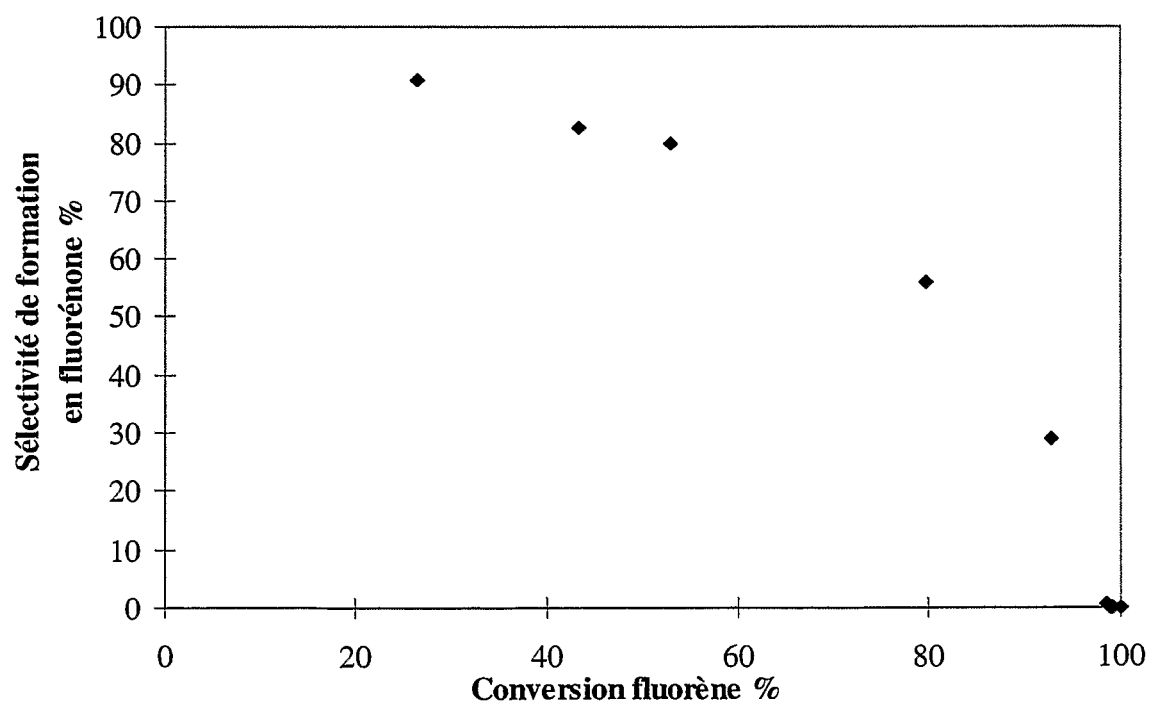


Figure 7 : Sélectivité de formation en fluorénone dans l'oxydation du fluorène

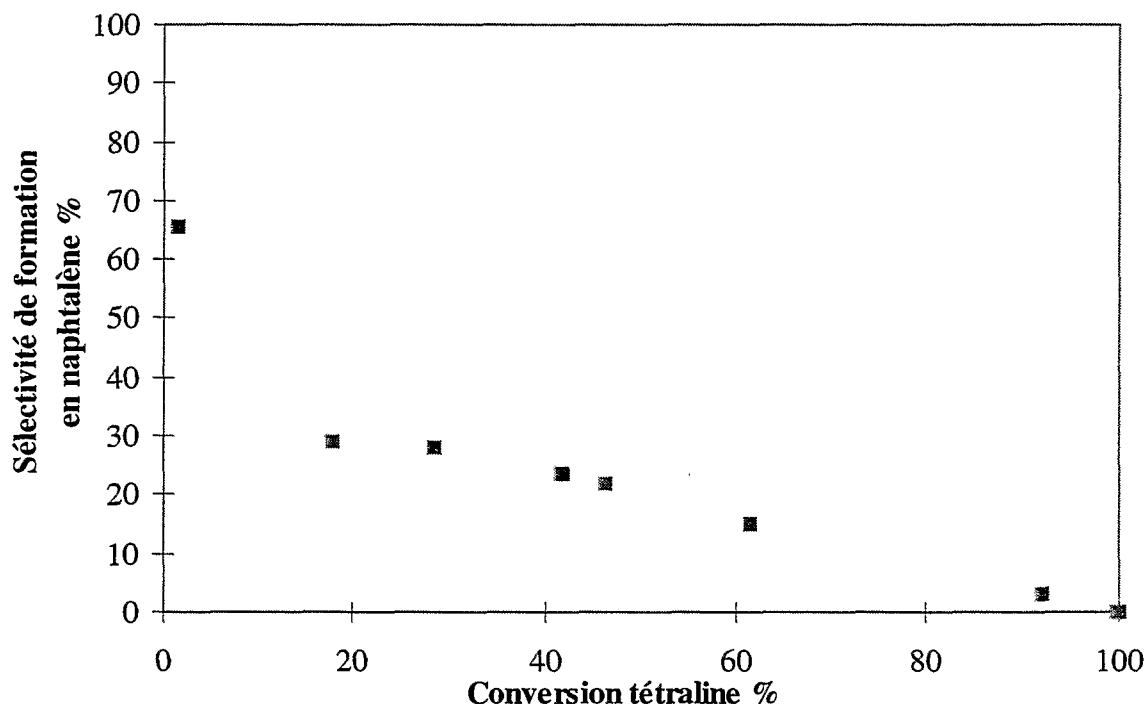


Figure 8 : Sélectivité de formation en naphthalène dans l'oxydation de la tétraline.

II.B.4. Cas de la tétraline :

La figure 8 montre la formation importante de naphthalène dans l'oxydation de la tétraline. On observe également des traces d'acide phtalique et de tétralone.

II.C. Interprétations :

Les quatre hydrocarbures polycycliques dont nous avons présenté les courbes de conversion dans le chapitre I et les courbes de sélectivité dans le paragraphe II.B. de ce chapitre présentent des caractéristiques très particulières de réactivité. La formation pour chacun d'eux d'un composé intermédiaire d'oxydation en très forte proportion, en dépit de conditions très favorables d'oxydation (faible concentration, catalyseur à base de platine supporté et à forte teneur, oxydation de l'hydrocarbure en phase gazeuse et dans l'air), est une preuve de plus de l'influence de la structure chimique d'un composé dans son oxydation totale.

Il apparaît, à travers ces quatre exemples, que l'existence de liaisons C-H non aromatiques dans une structure hydrocarbonée majoritairement aromatique semble favoriser la formation d'intermédiaires stables d'oxydation en fortes proportions.

La nature de l'intermédiaire observé (oxygéné ou non) semble dépendre de la réactivité des liaisons C-H non aromatiques de l'hydrocarbure de départ. Ainsi, dans le cas du fluorène, les deux

liaisons C-H du cycle central sont connues pour être particulièrement réactives. Baerns et al. [3-5] ont d'ailleurs mis en évidence l'oxydation préférentielle du fluorène dans la position 9 sur un catalyseur à base d'oxyde de vanadium. Ils mettent également en évidence la formation d'anhydride phtalique et d'anhydride 2,3 indènecarboxylique qui montre l'attaque et/ou la décomposition des cycles aromatiques sous l'action de l'oxygène.

Dans notre cas, nous n'observons que la formation secondaire d'acide phtalique et de dibenzofurane comme intermédiaires oxygénés auxquels s'ajoutent du biphenyle et de l'orthométhylbiphenyle issus du craquage partiel du fluorène (voir tableau 1). La fluorénone reste le produit principal formé et le seul à pouvoir être quantifié.

Les trois autres hydrocarbures étudiés, la tétraline, l'acénaphène et le dihydrophénanthrène ont conduit à la formation en fortes proportions d'un dérivé obtenu par déshydrogénation de la totalité des liaisons C-H non aromatiques (voir tableau 1).

Comme dans le cas du fluorène, il apparaît que ce sont les liaisons C-H les plus fragiles qui sont attaquées en premier. Cependant, dans ce cas, le produit d'oxydation majoritaire ne contient pas d'oxygène. Ainsi avec la tétraline et le dihydrophénanthrène on forme le composé strictement polyaromatique et isosquelettal alors que dans le cas de l'acénaphène on réalise la déshydrogénation de l'unique liaison C-C de type σ pour former de l'acénaphylène. Dans le chapitre I, on a pu vérifier que les composés de type polyaromatique étaient particulièrement difficiles à éliminer sans doute parce que leur structure chimique se rapproche de celle du graphite.

Afin d'évaluer l'influence de la formation de tels composés sur la courbe de conversion de l'hydrocarbure initial on a recalculé la conversion de ce dernier en tenant compte de la formation de l'intermédiaire. La courbe ainsi obtenue correspond donc effectivement à la conversion totale de l'hydrocarbure de départ. Les courbes corrigées correspondant aux quatre hydrocarbures étudiés sont représentées dans les figures 9 à 12. On y a fait figurer les courbes de conversion brutes du composé de départ telles que présentes dans le chapitre I (à l'exception du phénanthrène qui n'a pas pu être étudié pour des raisons pratiques - volatilité insuffisante -). Dans le cas de la tétraline on a ajouté la courbe de conversion de la décaline à titre de comparaison.

On constate alors que la courbe de la tétraline (figure 12) est plus proche de celle de la décaline que du naphthalène, ce qui semble plus conforme au comportement attendu (la tétraline peut être considérée, en première approximation, comme un dérivé benzénique disubstitué).

Avec le fluorène (figure 10), on obtient une courbe de conversion très voisine de celle de la fluorénone, de structure très proche. Dans le cas de l'acénaphène (figure 11) et du dihydrophénanthrène (figure 9), les différences entre la courbe initiale et la courbe recalculée sont assez faibles.

Il faut cependant être prudent avec ce type de comparaison dans la mesure où la concentration des réactifs, dans la courbe de conversion corrigée, n'est plus égale à celle du

composé de référence, en raison des très fortes sélectivités de formation de composés intermédiaires. Néanmoins, dans le cas où les ordres d'oxydation de ces composés sont nuls les corrections apportées aux courbes de conversion seraient valables pour toute la gamme de conversion.

Dans le cas du fluorène où différents intermédiaires autres que la fluorénone sont observés, un mécanisme d'oxydation tel que celui présenté dans la figure 13 est proposé. Il passe soit par la formation d'intermédiaires issus de la rupture des liaisons $C_{\text{aro}}-C_{\text{sp}}^3$ (formation de diphenyle et dérivé alkylé) soit par oxydation directe du carbone central et formation de la fluorénone ou de dibenzofurane. Par oxydation de la fluorénone on peut former un composé tel que l'acide phtalique qui peut ensuite facilement s'oxyder.

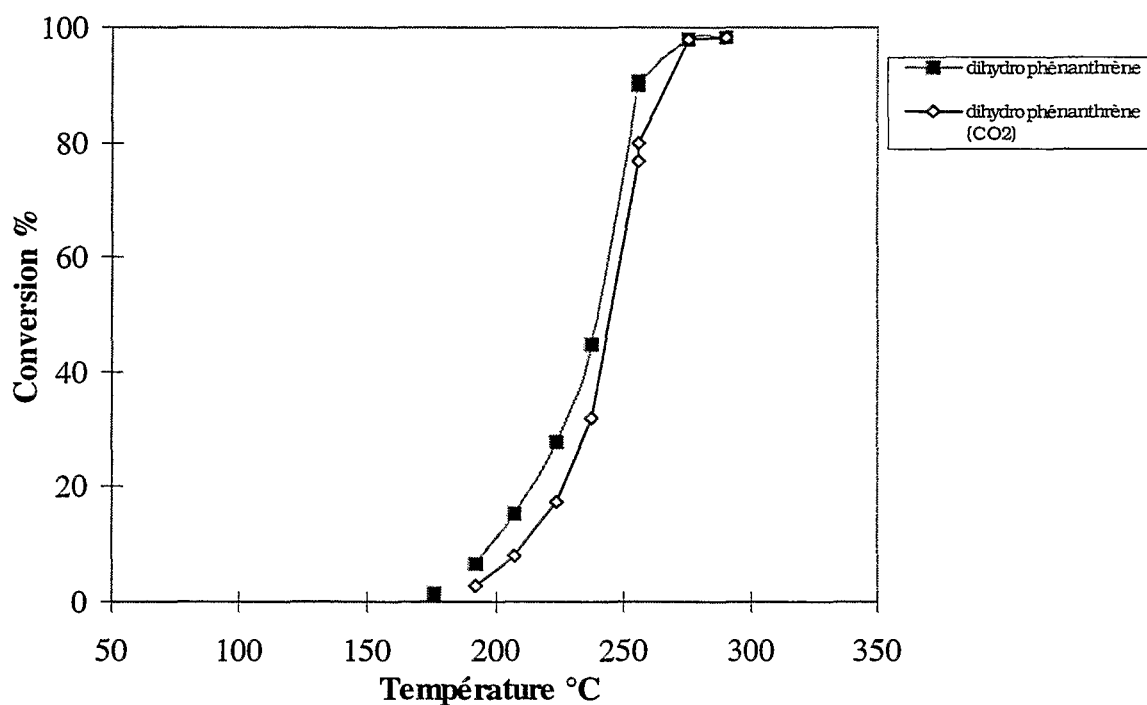


Figure 9 : Conversion du 9,10 dihydrophénanthrène brute et corrigée de la formation de phénanthrène.

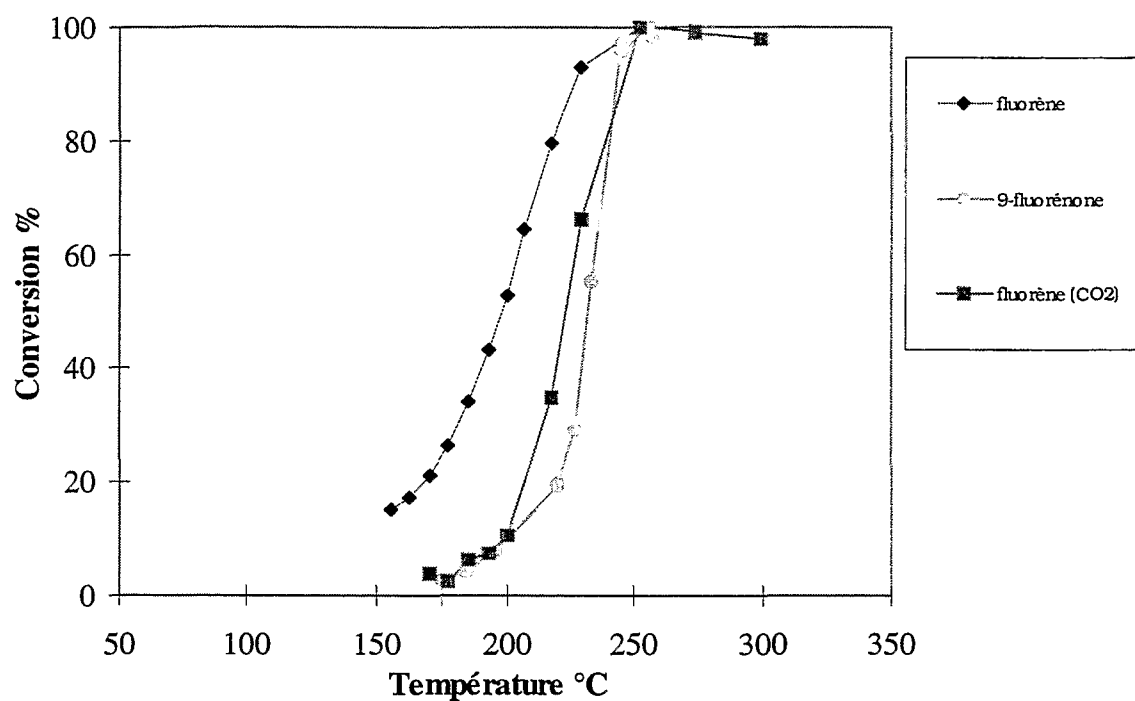


Figure 10 : Conversion du fluorène brute et conversion corrigée de la formation de fluorénone.

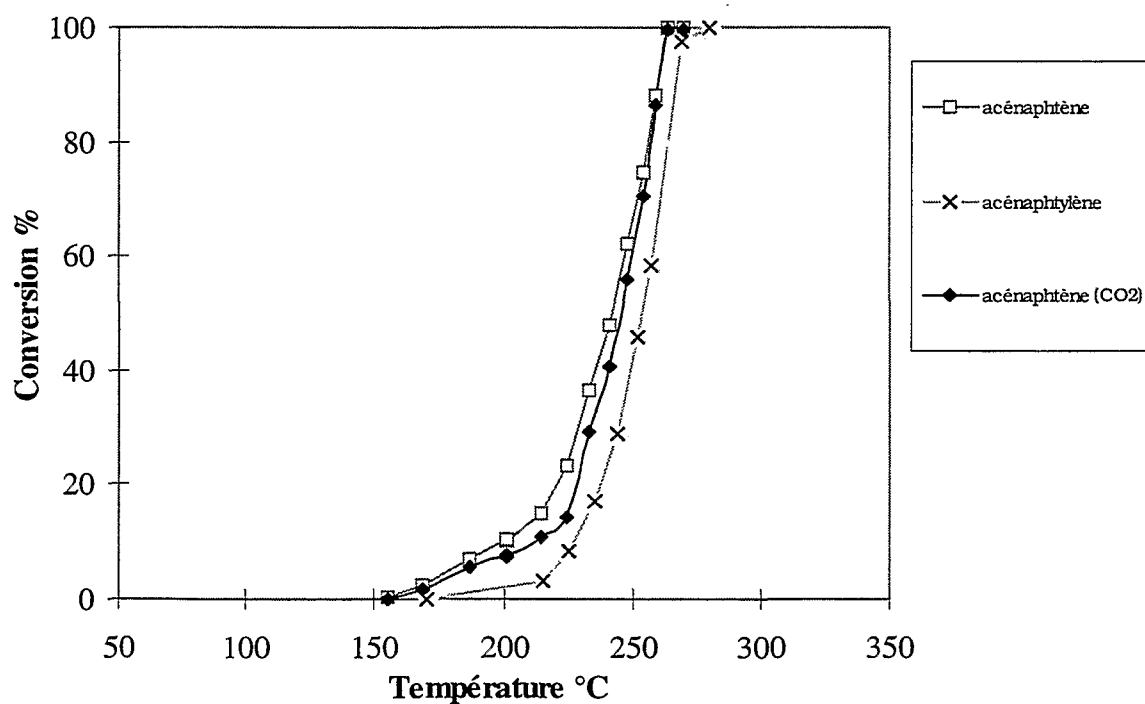


Figure 11 : Conversion de l'acénaphthène brute et conversion corrigée de la formation d'acénaphthylène.

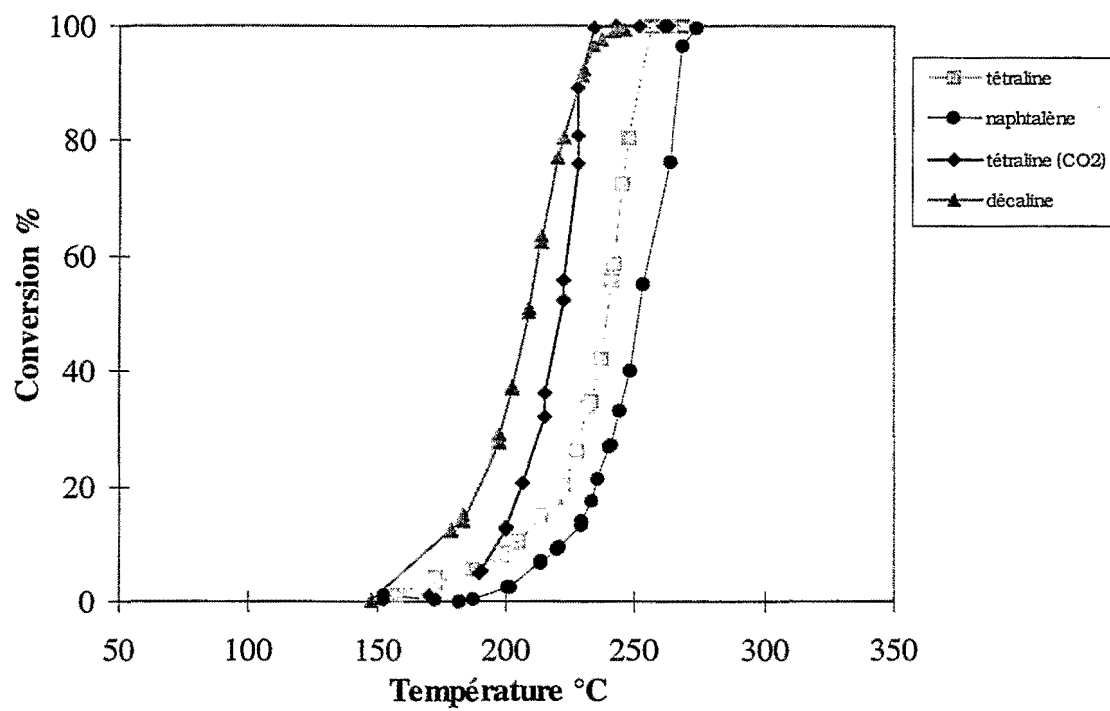
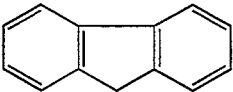
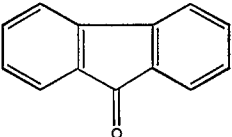
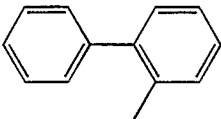
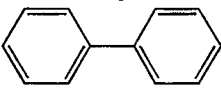
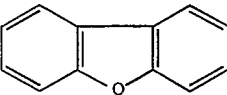
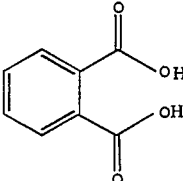
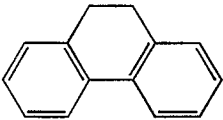
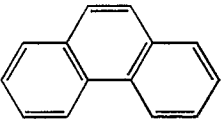
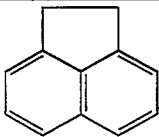
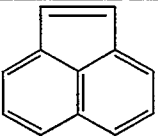
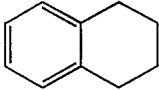
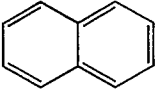
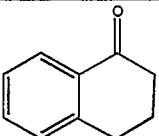
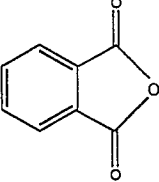


Figure 12 : Conversion de la tétraline brute et conversion corrigée de la formation de naphthalène.

Tableau 1 : Formation d'intermédiaires de réaction dans l'oxydation de composés polycycliques.

| Hydrocarbure | Principal intermédiaire formé | Autres produits formés (traces) |
|--|--|---|
|  fluorène |  9-fluorénone |  orthobenzyltoluène  diphényle  dibenzofurane  acide orthophtalique |
|  9,10 dihydrophénanthrène |  phénanthrène | - |
|  acénaphène |  acénaphtylène | - |
|  tétraline (1,2,3,4 tétrahydronaphtalène) |  naphtalène |   anhydride phtalique |

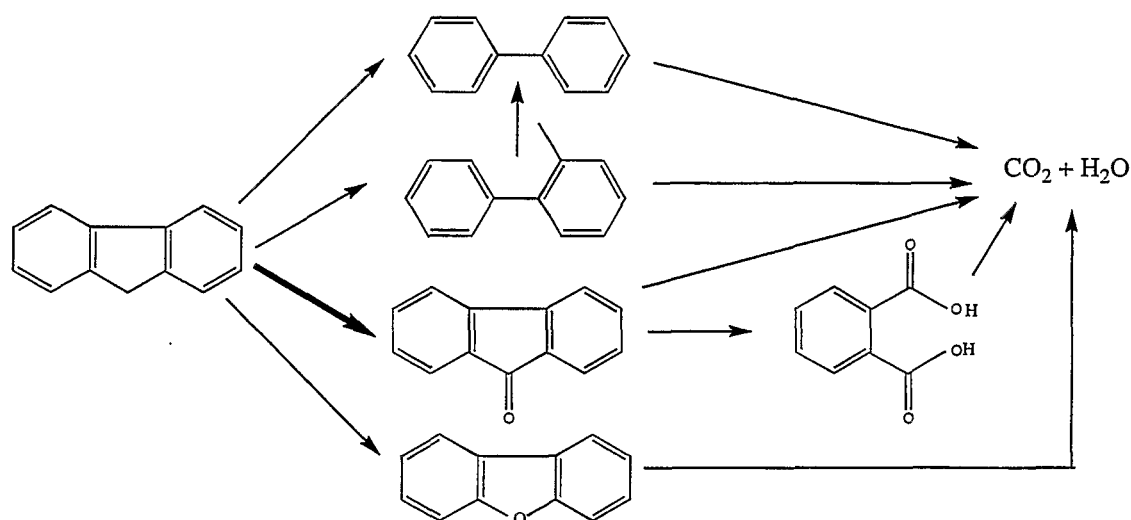


Figure 13 : Proposition de mécanisme d'oxydation totale du fluorène

II.C. Cas des alcènes :

Dans le chapitre I, il est apparu que le comportement des alcènes semblait particulièrement dépendant de leur taux de ramification. Les alcènes linéaires s'oxydant beaucoup plus difficilement que les alcènes très ramifiés. Nous nous sommes donc intéressés plus particulièrement à l'étude du comportement d'un alcène de chacun de ces deux types : le 1-nonène et le 2,3,3 triméthyl 1-butène.

II.C.1. Cas du 1-nonène :

Lors de l'oxydation du 1-nonène (voir figure 14), on constate qu'il se forme, en quantité importante, deux isomères de position de la double liaison : le 2-nonène et un autre isomère qui pourrait être le 3-nonène ou le 4-nonène (l'interprétation des spectres de masse n'a pas permis d'identifier avec certitude ce second isomère). Par ailleurs on observe aussi la formation d'une faible quantité d'un composé primaire d'oxydation : la 2-nonanone dont la sélectivité de formation est nulle à faible conversion du 1-nonène contrairement aux isomères du 1-nonène dont la sélectivité est maximale aux très faibles conversions. Ces résultats amènent à proposer un mécanisme d'oxydation tel que celui présenté dans la figure 16.

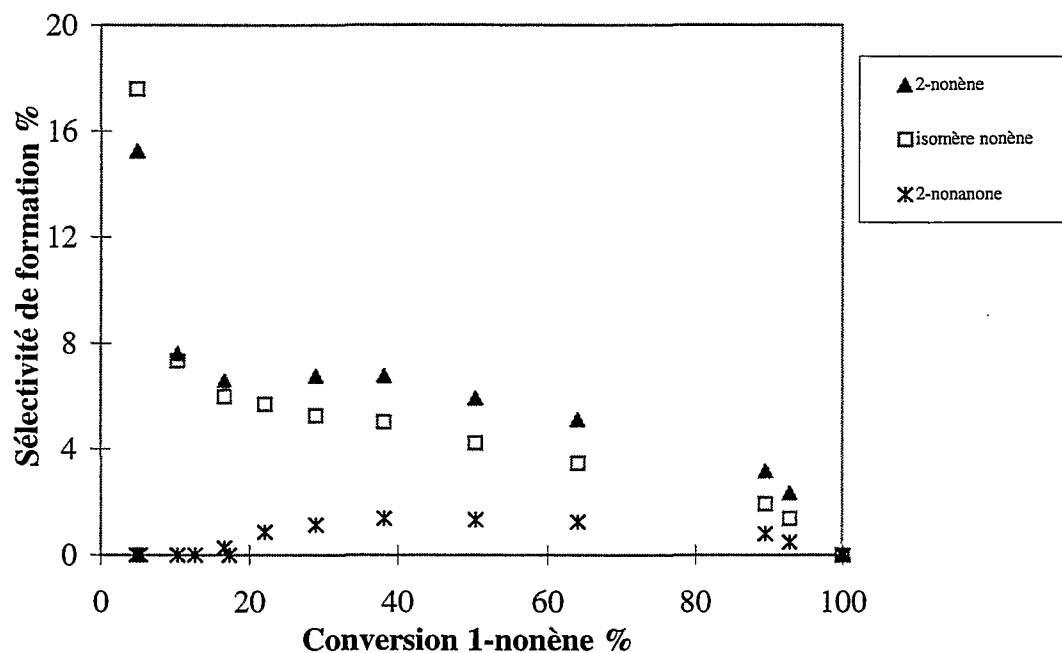


Figure 14 : Sélectivité de formation d'isomères du 1-nonène et de la 2-nonanone dans l'oxydation du 1-nonène.

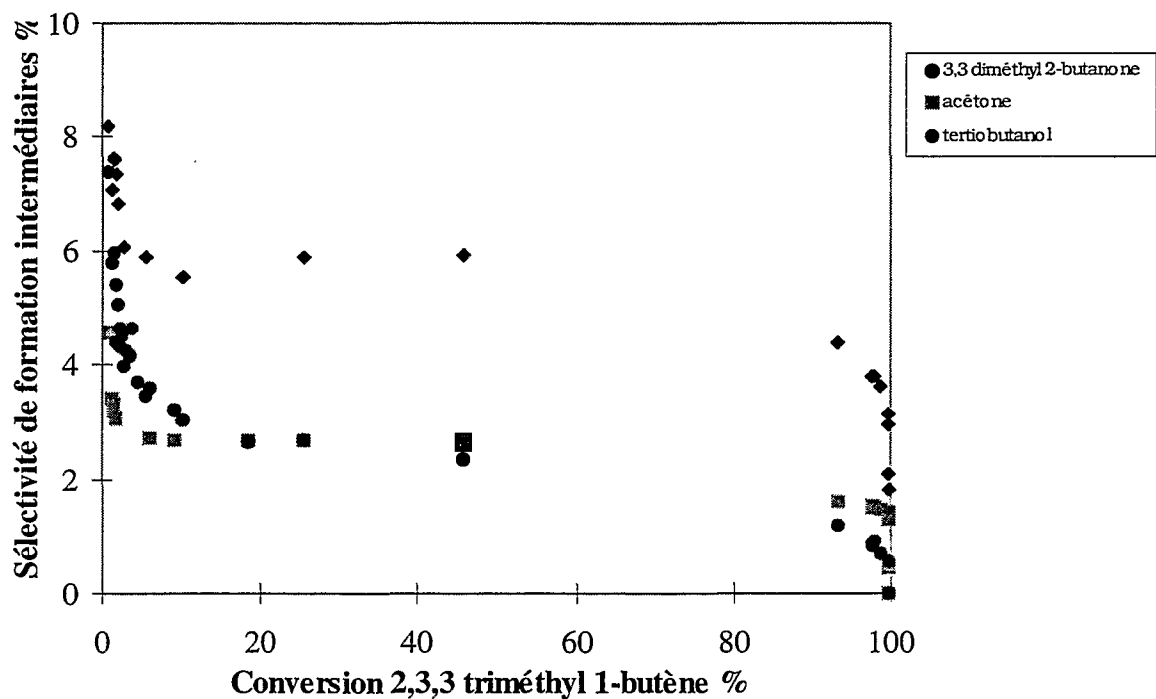


Figure 15 : Sélectivité de formation d'intermédiaires d'oxydation du 2,3,3 triméthyl 1-butène.

II.C.2. Cas du 2,3,3 triméthyl 1-butène :

Lors de l'oxydation du 2,3,3 triméthyl 1-butène (figure 15), on constate la formation de trois composés intermédiaires d'oxydation : l'acétone, le tertiobutanol et la 3,3 diméthyl 2-butanone. Il ne semble pas possible d'obtenir les deux premiers directement à partir de l'alcène initial, en revanche l'oxydation directe de l'alcène peut conduire à la formation de la butanone. Il est possible que le tertiobutanol et l'acétone soient issus du craquage partiel de cette cétone. Ce craquage pourrait être favorisé par l'acidité du support ou par l'eau formée par l'oxydation totale de l'alcène, puisque le nombre d'atomes d'hydrogène des ces deux hydrocarbures est supérieur à celui de la cétone ou de l'alcène initial.

La sélectivité de formation en 3,3 diméthyl 2-butanone est la plus élevée de ces trois intermédiaires. Elle décroît fortement lorsque la conversion du composé initial augmente pour se stabiliser ensuite à une valeur proche de 6% entre 10 et 80% de conversion.

Concernant les produits de craquage partiel, l'allure de leur courbe de sélectivité est similaire à celui de la cétone précédemment citée mais le palier observé également entre 10 et 80% de conversion correspond à une sélectivité plus faible (2,5%). On remarque également que les sélectivités des produits de craquage sont quasiment identiques.

II.C.3. Interprétation :

Comme on pouvait s'y attendre les intermédiaires d'oxydation observés avec un alcène très ramifié sont assez différents de ceux observés avec un alcène linéaire tel que le 1-nonène.

Ainsi, avec cette dernière molécule, les composés majoritaires observés ne sont pas à proprement parler des intermédiaires d'oxydation mais des produits d'isomérisation de la double liaison. Le seul produit oxygéné observé correspond à l'oxydation directe et sélective de la double liaison. Cependant la sélectivité de formation de ce composé reste particulièrement faible et est nulle à faible conversion.

Dans le cas d'un alcène très ramifié tel que le 2,3,3 triméthyl 1-butène, les produits majoritaires sont des produits de craquage qui correspondent à un craquage du squelette carboné au niveau de l'atome de carbone sp^2 disubstitué.

Les figures 16 et 17 illustrent la proposition de mécanisme que l'on peut faire à partir de la formation de ces divers intermédiaires dans le cas d'un alcène linéaire ou ramifié.

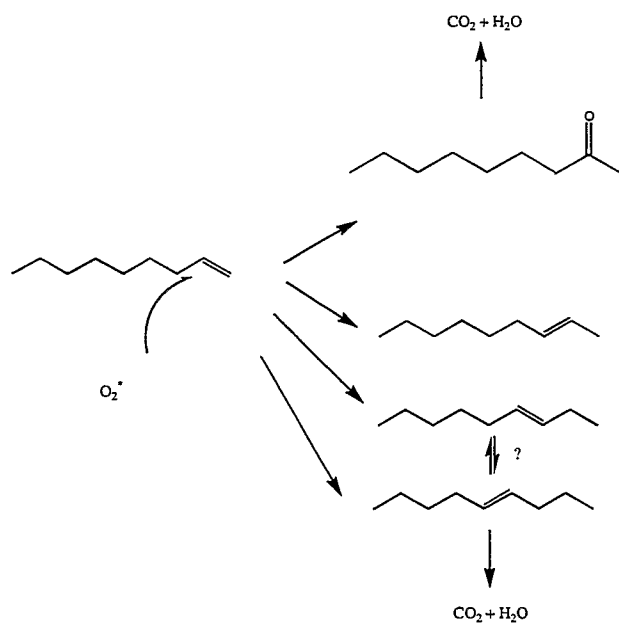


Figure 16 : Proposition de mécanisme d'oxydation du 1-nonène

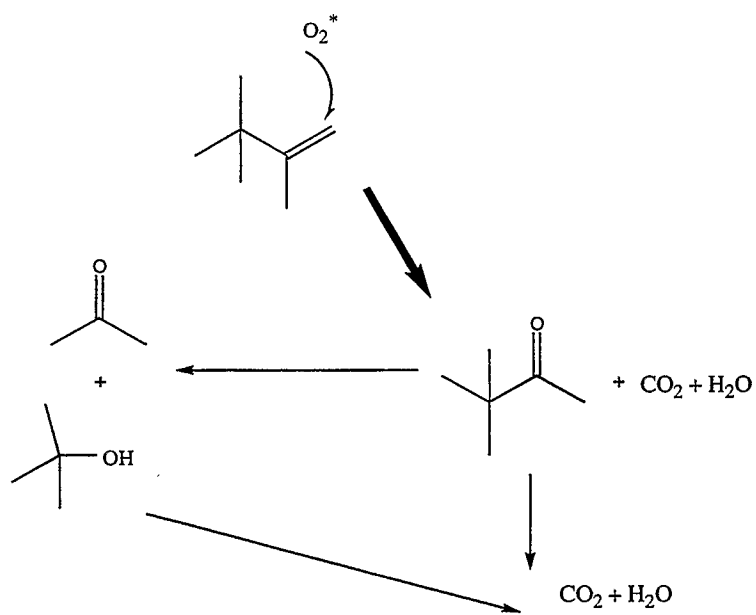


Figure 17 : Proposition de mécanisme d'oxydation du 2,3,3 triméthyl 1-butène.

III. Conclusions :

Ce chapitre a mis en évidence la formation d'intermédiaires d'oxydation dans de nombreux cas. Les intermédiaires observés sont issus de diverses réactions : craquage partiel, isomérisation, déshydrogénation oxydante, oxydation ménagée. Ils donnent un aperçu de la complexité des phénomènes mis en jeu dans les réactions d'oxydation totale.

Dans certains cas la sélectivité de formation initiale des intermédiaires observés peut être très élevée et illustre l'importance de la nature chimique de l'hydrocarbure sur son oxydation, phénomène sur lequel peu d'études bibliographiques, sur catalyseur à base de métaux nobles, font référence. Ainsi, un alcène linéaire terminal tend à s'isomériser pour former un alcène plus substitué dont on a pu vérifier dans le chapitre I qu'il est plus oxydable ou former une cétone connue également pour être très réactive. Un composé polycyclique présentant des atomes d'hydrogène substitués par des atomes de carbone non aromatiques tend à former le composé le plus déshydrogéné possible, illustrant le fait que les premières liaisons qui sont rompues sont les plus fragiles.

Les mécanismes qui sont proposés ne sont pas très détaillés car il est possible qu'ils ne reflètent qu'une partie des mécanismes mis en jeu. En effet, le mode de détermination de la présence des intermédiaires est assez indirect : piégeage, analyse par GC-MS puis quantification par l'analyse en ligne après attribution des pics de produits intermédiaires. On ne détecte donc que les intermédiaires les plus stables. Une approche par analyse infra-rouge *in situ* serait particulièrement bénéfique ainsi qu'un suivi analytique par GC-MS couplée en ligne avec le réacteur comme dans le travail de Poignant [7].

- [1] Germain J.E., in « Catalytic conversion of hydrocarbons », Academic Press, New York, (1969).
- [2] Golodets G.I., « Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen », *Stud. Surf. Sci. Catal.* , **15**, (1983).
- [3] Baerns M., Borchert H., Kalthoff R., Kassner P., Majunke F., Trautman, S. and Zein A., *Stud. Surf. Sci. Catal*, **72**, (1992), pp. 55-70.
- [4] Baerns M., Kalthoff R., Kassner P., Zein A., (eds Kral H. And Behrens D.), Dechema Monographie **118** Katalyse, Verlag Chemie, Weinheim, (1989), p.231. (en allemand).
- [5] Baerns M., Majunke F. and Trautman S., in «New developments in selective oxidation II», Elsevier, New York, (1994), pp. 749-757.
- [6] Deflin M., Eltantawy I.M. and Baverez M., *J. Catal.*, **54**, (1978), pp. 345-347.
- [7] Poignant F., *Thèse*, Poitiers, (1997).

CHAPITRE III

**INFLUENCE DE LA PRESSION
PARTIELLE DES REACTIFS**

-

**OXYDATION DE MELANGES :
PHENOMENES D'INHIBITION**

| | |
|--|-------------------|
| <i>I. Introduction :</i> | <i>130</i> |
| <i>II. Conditions expérimentales :</i> | <i>131</i> |
| <i>II.A. Catalyseur utilisé :</i> | <i>131</i> |
| <i>II.B. Conditions opératoires :</i> | <i>131</i> |
| <i>III. Influence des conditions expérimentales sur la conversion de deux hydrocarbures : le n-décane et le 1 méthylnaphtalène.</i> | <i>132</i> |
| <i>III.A. Influence de la nature du montage :</i> | <i>132</i> |
| <i>III.B Influence des conditions de tests sur la courbe de conversion du 1-méthylnaphtalène :</i> | <i>133</i> |
| <i>IV. Oxydation du 1-méthylnaphtalène :</i> | <i>135</i> |
| <i>V. Oxydation de la tétraline :</i> | <i>139</i> |
| <i>VI. Oxydation du benzène et du tertiobutylbenzène :</i> | <i>140</i> |
| <i>VII. Oxydation de mélanges binaires d'hydrocarbures :</i> | <i>144</i> |
| <i>VIII. Conclusions :</i> | <i>146</i> |

I. Introduction :

Compte-tenu des résultats exposés dans le chapitre I, il nous a paru intéressant de vérifier le comportement potentiellement réfractaire à l'oxydation de certains hydrocarbures, en particulier, les composés polycycliques. Un moyen intéressant d'y parvenir est de montrer que l'oxydation d'un hydrocarbure, facile à éliminer lorsqu'il est seul, peut être considérablement modifiée lorsque celle-ci s'effectue en mélange avec au moins un autre hydrocarbure. Ce type de comparaison a déjà fait l'objet de quelques publications. Cependant, elles ne traitent pas du comportement en mélange d'hydrocarbures lourds, en particulier polycycliques [1-11].

Par ailleurs, d'un point de vue expérimental, le montage utilisé dans le chapitre I ne permet pas l'obtention d'un mélange gazeux d'hydrocarbures à pression partielle contrôlable pour chacun des hydrocarbures du mélange (la vaporisation d'un mélange dépendant de la volatilité des hydrocarbures composant ce mélange). Nous avons donc choisi d'utiliser un autre bâti de test. Il s'agit d'une micro-unité de test catalytique permettant d'injecter en phase liquide un mélange d'hydrocarbures et de travailler avec des gaz tels que le monoxyde et le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau ou le monoxyde d'azote (description du montage dans la partie expérimentale). De plus, ce bâti permet de travailler en montée ou descente de température programmée, ce qui présente l'avantage de mettre facilement en évidence les propriétés de forte adsorption de certains composés.

De façon plus précise, nous avons cherché à faire apparaître le caractère inhibiteur, à forte concentration, de certains hydrocarbures lourds, insaturés, non seulement sur **leur propre oxydation** mais également sur celle d'un :

- second hydrocarbure, s'adsorbant plus difficilement, tel que le décane.
- composé gazeux oxydable, tel que CO, s'adsorbant très facilement et fortement sur le platine.

Une approche cinétique au moyen de la détermination d'ordres réactionnels permettra de quantifier le caractère de forte adsorption de certains hydrocarbures.

Par ailleurs la possibilité offerte de travailler avec d'autres gaz présents dans le mélange en concentrations représentatives de ce qu'elles sont dans un gaz Diesel réel permettra de montrer que ces gaz s'adsorbent de façon compétitive avec l'hydrocarbure et l'oxygène à la surface du catalyseur et modifient la courbe de conversion d'un hydrocarbure même fortement adsorbé.

II. Conditions expérimentales :

II.A. Catalyseur utilisé :

Le catalyseur utilisé se présente sous la forme d'une carotte de 10 cm de longueur, taillée dans un monolithe cylindrique de cordiérite. La charge en alumine sur le monolithe est de 116g/l et le dépôt de platine est de 1% poids par rapport à l'alumine.

II.B. Conditions opératoires :

Les conditions de test sont précisées dans le tableau 1. Les concentrations correspondent à des valeurs proches de celles que l'on rencontre dans un gaz d'échappement Diesel. Avant de subir une série de tests, le monolithe subit un prétraitement d'activation (2h, 600°C, rampe 5°C/min) sous un mélange réactionnel dont les caractéristiques sont proches de celles du test d'activité (tableau 1).

Tableau 1 : Conditions de prétraitement et de test standard sur micro-unité :

| Composé | Test d'activation Concentration volumique | Test d'activité Concentration volumique |
|--|---|--|
| Hydrocarbure(s) | 1500 ppmC propane | 15 à 1500 ppmC HC lourd |
| CO | 500 ppm | 500 ppm |
| NO | 900 ppm | non |
| CO ₂ | 5% | 5% |
| H ₂ O | 6% | 6% |
| O ₂ | 11% | 11% |
| N ₂ | 78% | 78% |
| Vitesse de montée et palier de température | 120-600°C, 10°C/min, palier 2h A 600°C arrêt four et HC puis descente en température sous débit N ₂ jusque 120°C | 120-400°C, 5°C/min, pas de palier A 400°C arrêt four et HC puis descente en température sous débit N ₂ jusque 120°C |

L'objectif de ce prétraitement est de faire travailler le catalyseur dans des conditions plus sévères de température que par la suite. De la sorte on est assuré que le frittage de la phase active qui en découle n'évoluera plus par la suite lors des tests en présence d'hydrocarbure(s) lourd(s).

III. Influence des conditions expérimentales sur la conversion de deux hydrocarbures : le n-décane et le 1 méthylnaphtalène.

III.A. Influence de la nature du montage :

Afin de situer les résultats obtenus avec cette micro-unité de test catalytique par rapport à ceux présentés dans le chapitre I, il nous a semblé nécessaire de comparer la conversion de deux hydrocarbures, le n-décane et le 1-méthylnaphtalène, dans des conditions expérimentales (pression partielles, VVH, prétraitement du catalyseur) les plus proches possibles de celles utilisées dans le chapitre I. Il apparaît que les températures de light-off de ces deux hydrocarbures sont assez proches de celles présentées dans le chapitre I. Ainsi dans le chapitre I, les T_{10} du n-décane et du 1-méthylnaphtalène ont été trouvées égales respectivement à 168 et 238°C. Dans le cas du test effectué sur monolithe, ces valeurs sont respectivement égales à 150 et 229°C. On constate un léger décalage vers le bas dans les valeurs absolues des T_{10} , mais l'écart de T_{10} entre le décane et le 1-méthylnaphtalène est presque identique (70°C précédemment contre 79°C ici).

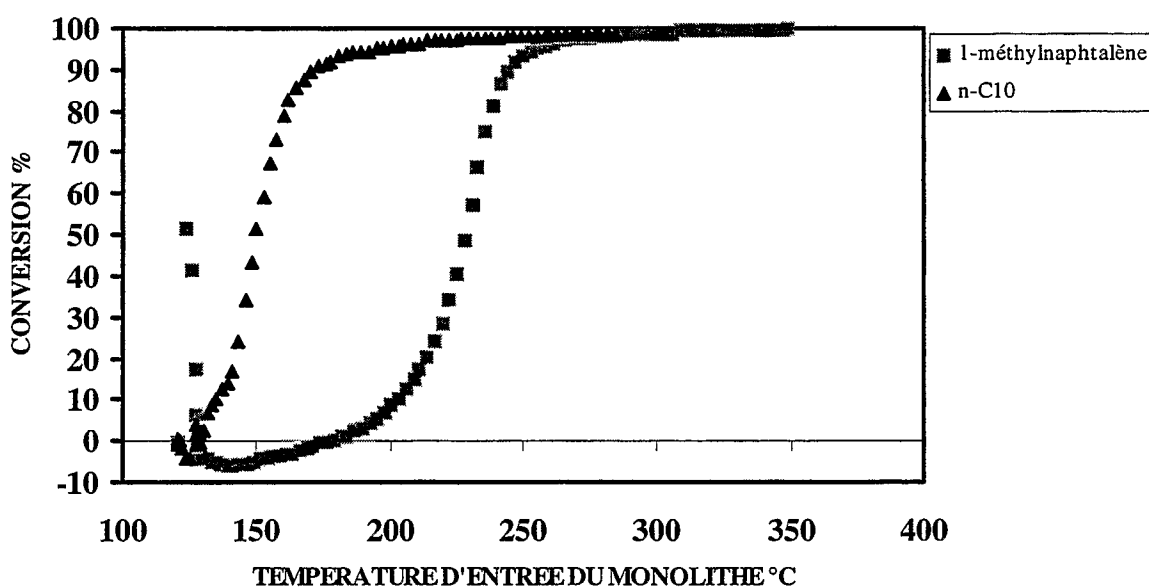


Figure 1 : Oxydation du n-décane et du 1-méthylnaphtalène sur monolithe préréduit ex situ sous H_2 pur à 500 °C ($HC=1500\text{ ppmC}$, $O_2=11,3\%$; $0,25\%$ Pt/alumine , $VVH=50000\text{ h}^{-1}$).

On peut donc considérer que les essais menés sur cette micro-unité de test catalytique ne sont pas très éloignés des précédents (chapitre I) et que la réactivité des molécules hydrocarbonées est peu sensible au changement de conditions expérimentales.

III.B Influence des conditions de tests sur la courbe de conversion du 1-méthylnaphtalène :

Afin de simuler au mieux le comportement catalytique des hydrocarbures lourds à basse température nous avons opté, dans cette étude, pour une description de la courbe de conversion en *montée* de température programmée. Ainsi, dans le cas du 1-méthylnaphtalène, comme l'illustre la figure 2, la courbe de conversion présente aux basses températures ($T < 180^{\circ}\text{C}$) un phénomène combiné de forte adsorption, de condensation capillaire dans la porosité du support et/ou absorption de l'hydrocarbure sur le catalyseur (ce qui correspond au pic de « conversion » basse température). Ce phénomène se produit juste après le basculement du mélange gazeux de la ligne de by-pass vers le réacteur. Par la suite, au fur et à mesure de l'augmentation de température le phénomène de condensation/absorption du 1-méthylnaphtalène devient de plus en plus limité puis on assiste alors à sa désorption massive. On pourra remarquer que ce phénomène reste *très limité* avec le n-décane (voir figure 1) du fait de sa plus grande volatilité mais et de sa force d'adsorption plus faible.

Ce test semble donc confirmer que le 1-méthylnaphtalène et le n-décane, dans nos conditions, ont des propriétés d'adsorption qualitativement mais significativement très différente mais surtout que la volatilité de l'hydrocarbure donc sa capacité à s'absorber et/ou à se condenser dans la porosité du support joue également un rôle important.

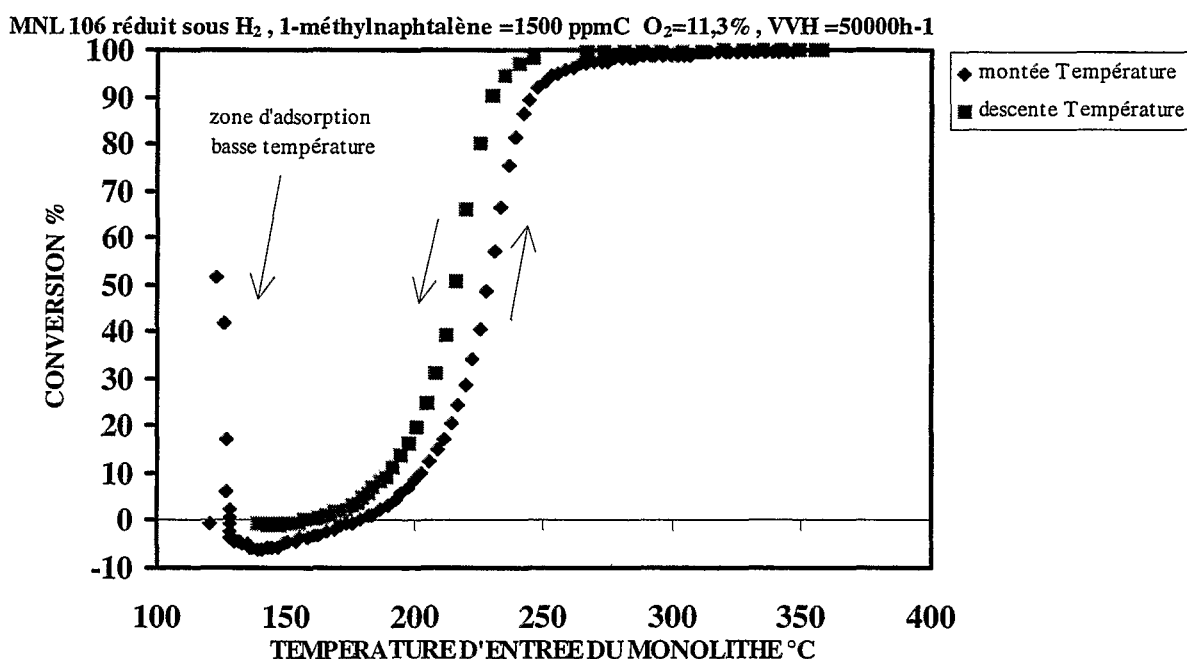


Figure 2 : Phénomène d'hystérèse dans la conversion du 1-méthylnaphtalène (test en montée puis en descente de température).

On constate également qu'en terme de T_{10} l'écart de température entre le test en montée et le test en descente de température reste faible (environ 15°C) et que le phénomène d'«adsorption/absorption» à basse température est limité dans le test en descente de température mais ceci s'explique sans doute par la température moyenne plus élevée, dans ce cas, du monolithe par rapport au test en montée du température.

Dans la suite de ce chapitre, la conversion des hydrocarbures se déroulera en présence de différents composés gazeux, non hydrocarbonés (*ie.* CO, CO₂, H₂O). Il est donc intéressant de regarder quel est l'impact de leur présence sur la conversion de l'hydrocarbure. Dans le cas du 1-méthylnaphtalène, voir figure 3, on constate que l'existence de ces composés dans la phase gazeuse entraîne une translation assez faible de la courbe de conversion vers les températures plus élevées. L'allure des courbes suggère que le 1-méthylnaphtalène est toujours fortement adsorbé et ne subit probablement qu'une faible influence en terme de compétition d'adsorption.

En revanche il apparaît très vraisemblable que les composés gazeux entrent en compétition beaucoup plus forte avec l'oxygène, ce qui aurait pour effet d'en réduire la concentration de surface et donc retarderait l'oxydation de l'hydrocarbure, d'autant plus qu'une grande partie de la surface active du catalyseur est recouverte par l'hydrocarbure. Même si ce type de comparaison est toujours délicat, on peut en première approximation considérer que l'effet de la présence de 500 ppm de CO ou 900 ppm NO est comparable à celui de 6% H₂O. Ceci illustre le fait que ces molécules sont très facilement adsorbées et rentrent facilement, sur les sites laissés libres par l'hydrocarbure, en compétition avec l'oxygène sur les sites actifs de platine. Une étude moins qualitative aurait certainement apporter des éléments de réponse supplémentaires (effet de teneur en CO ou NO sur la conversion en hydrocarbure, détermination d'ordres réactionnels) mais le propos de ce travail a impliqué une focalisation sur le comportement des hydrocarbures. C'est l'objet des paragraphes suivants.

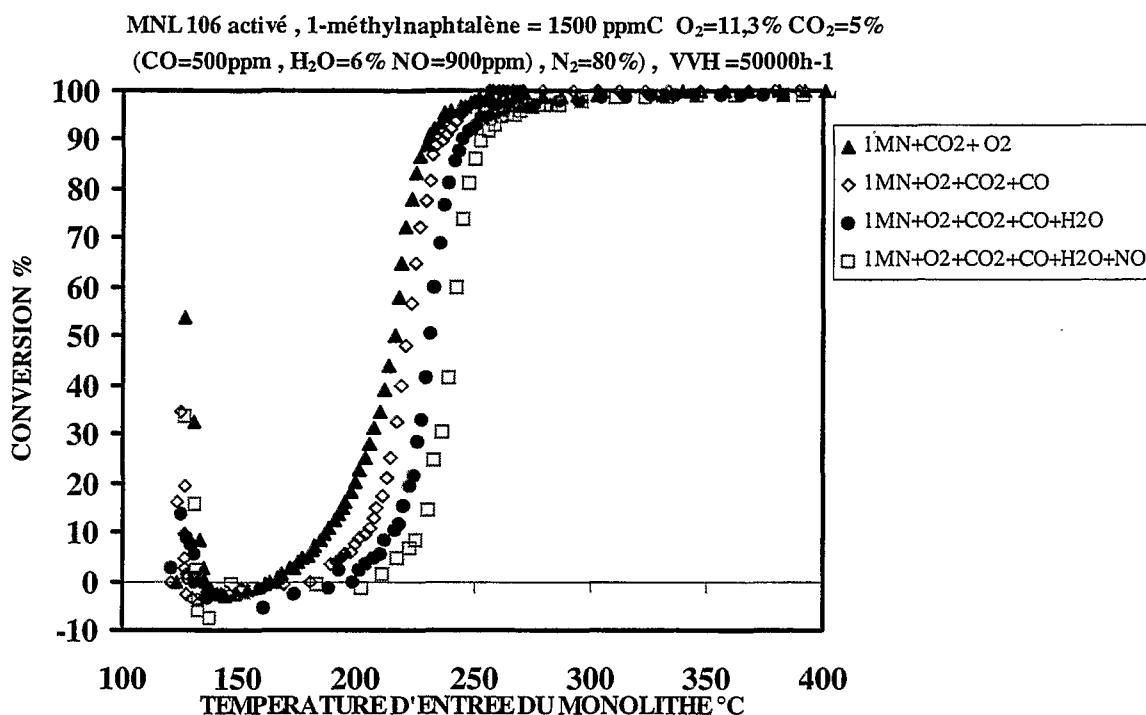


Figure 3 : Influence de la composition du mélange gazeux sur l'oxydation du 1-méthylnaphtalène (1-méthylnaphtalène=1500ppmC, O₂=11.3%, CO=500ppm, CO₂=5%, H₂O=6%, NO=900ppm, VVH=50000h⁻¹, 1%Pt/alumine).

IV. Oxydation du 1-méthylnaphtalène :

Dans ce paragraphe nous nous efforcerons de démontrer que le 1-méthylnaphtalène possède un comportement particulièrement réfractaire à l'oxydation en raison de propriétés de très forte adsorption, que l'on s'attachera à mieux quantifier. On étudiera particulièrement l'influence de sa concentration sur sa conversion et celle de CO ce qui permettra la détermination de l'ordre cinétique réactionnel du 1-méthylnaphtalène et de CO par rapport à la concentration en 1-méthylnaphtalène (dans la phase gaz).

Les figures 4 et 5 présentent les courbes de conversion du 1-méthylnaphtalène et du CO en fonction de la concentration en 1-méthylnaphtalène, dans le mélange, entre 16 et 1500ppmC.

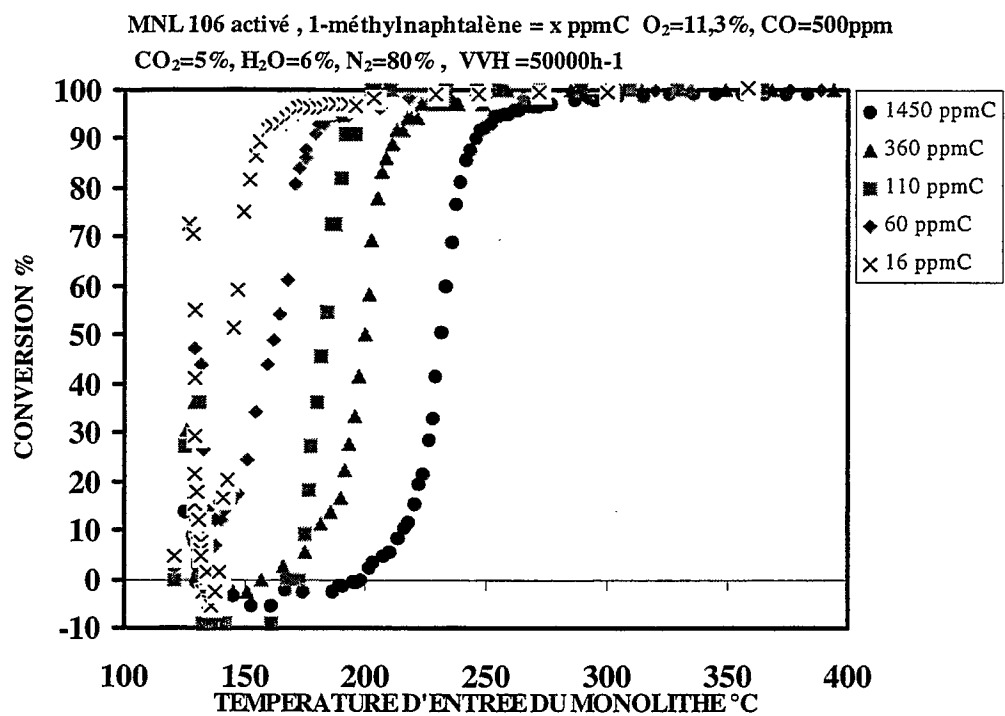


Figure 4 : Conversion du 1-méthylnaphtalène en fonction de sa concentration

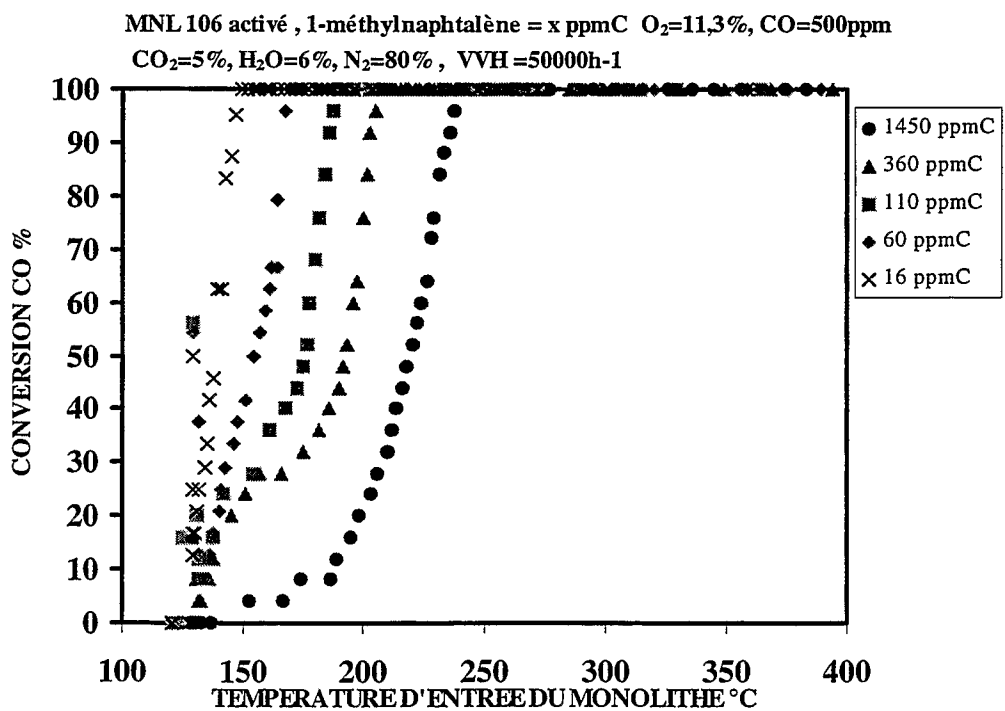


Figure 5 : Conversion du CO en fonction de la concentration en 1-méthylnaphtalène .

L'allure du faisceau de courbes de conversion du 1-méthylnaphtalène de la figure 4 illustre bien la nature réfractaire à l'oxydation de cet hydrocarbure.

Lors du basculement de la ligne de by-pass vers le catalyseur, qui correspond au début du test, on remarque que le pic d'adsorption de l'hydrocarbure à basse température est d'autant plus prononcé que la concentration est faible, ce qui correspond bien au comportement d'un composé s'adsorbant très fortement. Ensuite, selon la concentration, l'oxydation de l'hydrocarbure est plus ou moins facile. Aux très faibles pressions partielles (16 et 60 ppmC), on peut considérer que cette oxydation est assez facile (T_{10} inférieure ou égale à 150°C). Au plus fortes pressions partielles, la difficulté de conversion augmente fortement et une T_{10} de l'ordre de 250°C est finalement obtenue avec 1500 ppmC de 1-méthylnaphtalène ce qui correspond à une augmentation considérable en regard de la pression partielle en hydrocarbure (150ppm). La figure 5 permet de visualiser l'effet de cette pression partielle en hydrocarbure sur la conversion de CO. On constate que les courbes de conversions de CO présentent presque toutes une inflexion, particulièrement nette aux teneurs en méthylnaphtalène de 110 et 360 ppmC. La pente des courbes est relativement élevée à basse température ($T < 150^\circ\text{C}$) puis s'infléchit plus ou moins brutalement selon la teneur en méthylnaphtalène lorsqu'on augmente la température avant de retrouver ensuite une allure de type sigmoïde à plus haute température correspondant aux forts taux de conversions. A noter qu'en présence de 1500 ppmC d'hydrocarbure, on n'observe pas d'inflexion dans la courbe de conversion de CO. Si compare ces courbes avec celles de conversion du 1-méthylnaphtalène de la figure 4, on constatera que la conversion de CO après la zone du point d'inflexion se superpose quasiment à celle du 1-méthylnaphtalène mais qu'avant la conversion de CO apparaît légèrement plus tôt que celle du 1-méthylnaphtalène.

L'interprétation que l'on peut donner à ce phénomène est très liée à la manière dont les tests sont réalisés. En effet lors du basculement de la ligne de by-pass vers le réacteur, la surface du catalyseur est « propre ». L'adsorption de la molécule de CO se fait alors très rapidement sur les sites actifs ainsi que celle de l'oxygène. La température du catalyseur étant de 120°C, l'oxydation de CO s'effectue très rapidement, ce qui explique qu'il n'est pas possible de déterminer l'allure de la courbe aux faibles conversions et pour les faibles teneurs en méthylnaphtalène. Par la suite, lors de la montée en température, une quantité de plus en plus importante d'hydrocarbure s'accumule à la surface du catalyseur (car son oxydabilité est limitée aux faibles températures) ce qui a pour effet de limiter non seulement l'adsorption compétitive de CO mais surtout celle de l'oxygène. L'oxydation de CO devient donc plus difficile, d'où l'apparition du point d'inflexion dans la courbe. Lorsqu'on continue d'augmenter la température, on favorise ensuite l'oxydation de l'hydrocarbure, ce qui permet de réduire la compétition avec l'oxygène. L'oxydation de CO est donc très dépendante de la quantité d'hydrocarbure présente à la surface.

L'absence de point d'inflexion dans la conversion de CO lorsque la teneur en hydrocarbure est de 1500 ppmC, s'explique sans doute par le fait que la concentration en méthylnaphtalène est dès le départ suffisante pour inhiber totalement l'oxydation de CO.

Une illustration de l'effet inhibiteur du méthylnaphtalène sur son oxydation et celle de CO est donnée dans la figure 6 et se trouve résumée dans le tableau 2. Les ordres réactionnels trouvés sont nettement négatifs et sont donc tout à fait à même d'expliquer le comportement en oxydation de ces deux composés en mélange. Le caractère très inhibiteur du méthylnaphtalène sur lui même et CO est particulièrement bien mis en évidence.

A noter que les ordres sont **tous** déterminés à **T=144°C**, et que dans le cas où la concentration des réactifs ou l'allure de la courbe de conversion n'ont pas permis de déterminer l'activité catalytique de façon précise ou quantifiable, celle-ci a été extrapolée à partir de la loi d'Arrhénius reliant l'activité à la température. Il en sera de même avec les autres hydrocarbures faisant l'objet des paragraphes suivants. Par ailleurs le calcul de l'ordre réactionnel de CO est effectué en utilisant uniquement les points de la courbe de conversion situés à gauche du point d'inflexion, ce qui correspond aux plus faibles températures.

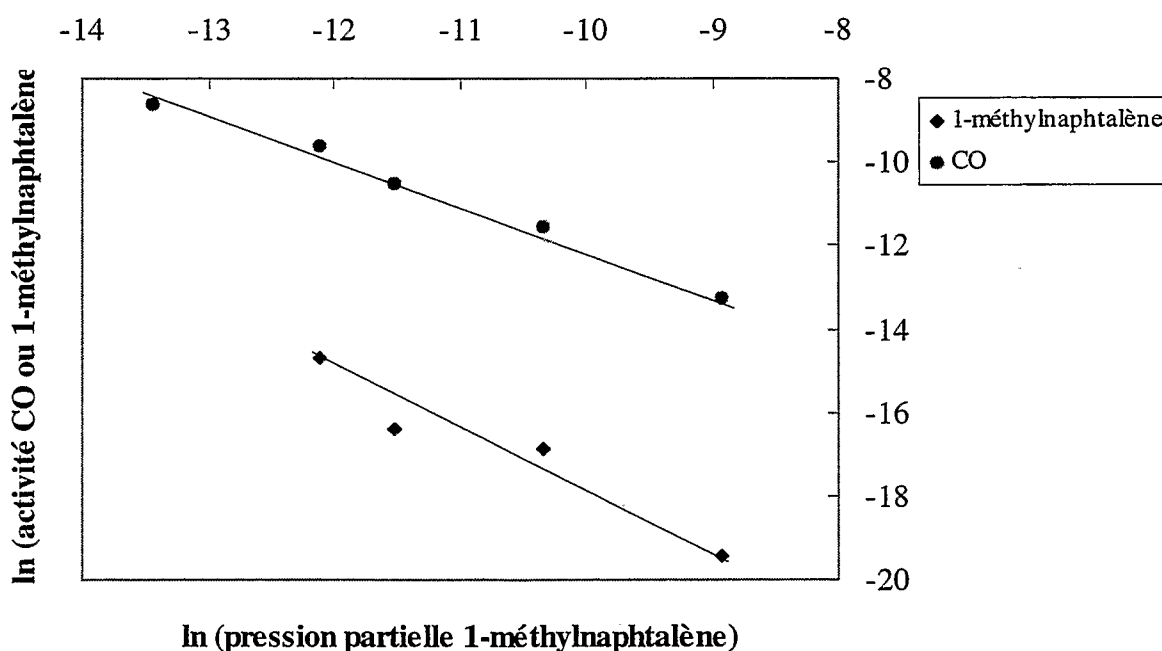


Figure 6 : Détermination des ordres réactionnels d'oxydation du 1-méthylnaphtalène et de CO par rapport à la concentration en 1-méthylnaphtalène (T=144°C)

V. Oxydation de la tétraline :

Comme on l'a vu dans le chapitre I et II, le comportement de la tétraline se rapprochait plus de celui du méthylnaphtalène que de la décaline. Il nous a donc semblé intéressant de valider les hypothèses émises pour expliquer le comportement singulier de cette molécule par rapport aux autres molécules monoaromatiques substituées (forte adsorption et formation de naphthalène comme intermédiaire d'oxydation).

Nous avons procédé avec la même logique qu'avec le 1-méthylnaphtalène. Les résultats sont présentés en figure 7, 8 et 13.

La figure 7 montre un léger effet faiblement inhibiteur de la tétraline sur son oxydation. Globalement sa T_{10} varie de 130 à 160 °C lorsque sa concentration passe de 65 à 1500 ppmC. Sur CO, l'effet est quasi-nul et correspond au domaine d'incertitude expérimentale. Les ordres réactionnels de la tétraline sur son oxydation et celle de CO sont déterminés à l'aide de la figure 13 et sont résumés dans le tableau 2. L'ordre est très légèrement négatif pour la tétraline, ce qui confirme l'hypothèse d'une forte adsorption de cette molécule, mais l'ordre sur CO étant nul montre que cette adsorption est cependant beaucoup moins forte qu'avec le méthylnaphtalène. Par ailleurs la figure 8 met en évidence le même type d'inflexion dans la courbe de conversion de CO qu'avec le méthylnaphtalène. Ici aussi et pour les mêmes raisons que précédemment., il n'est pas possible de déterminer le début de conversion y compris à la plus forte pression partielle en tétraline.

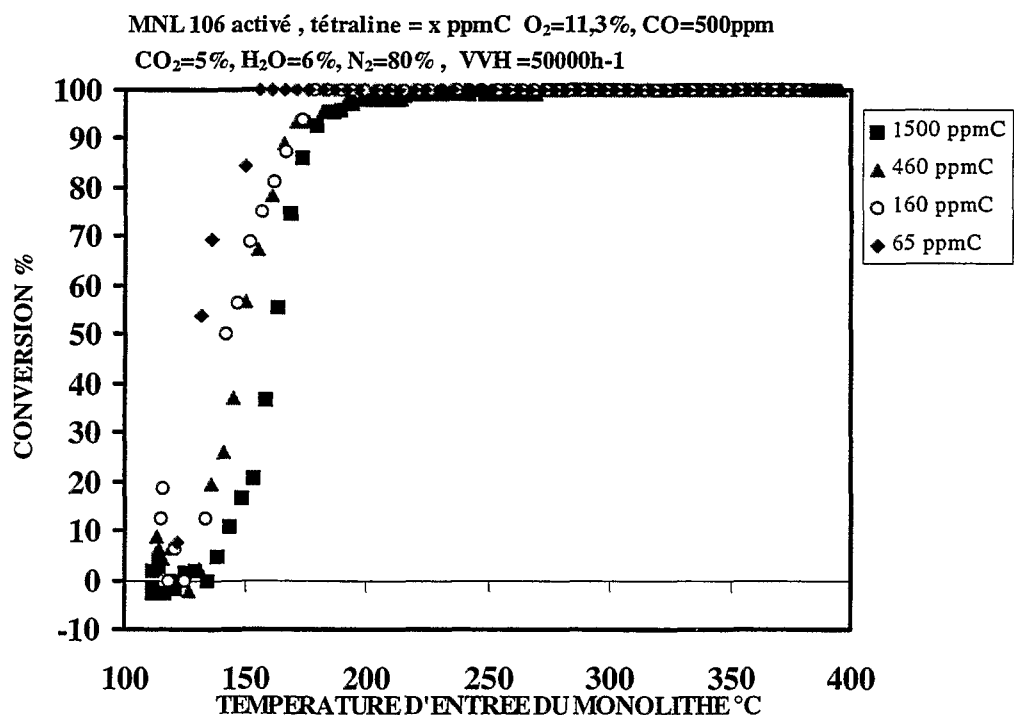


Figure 7 : Influence de la concentration en tétraline sur sa conversion

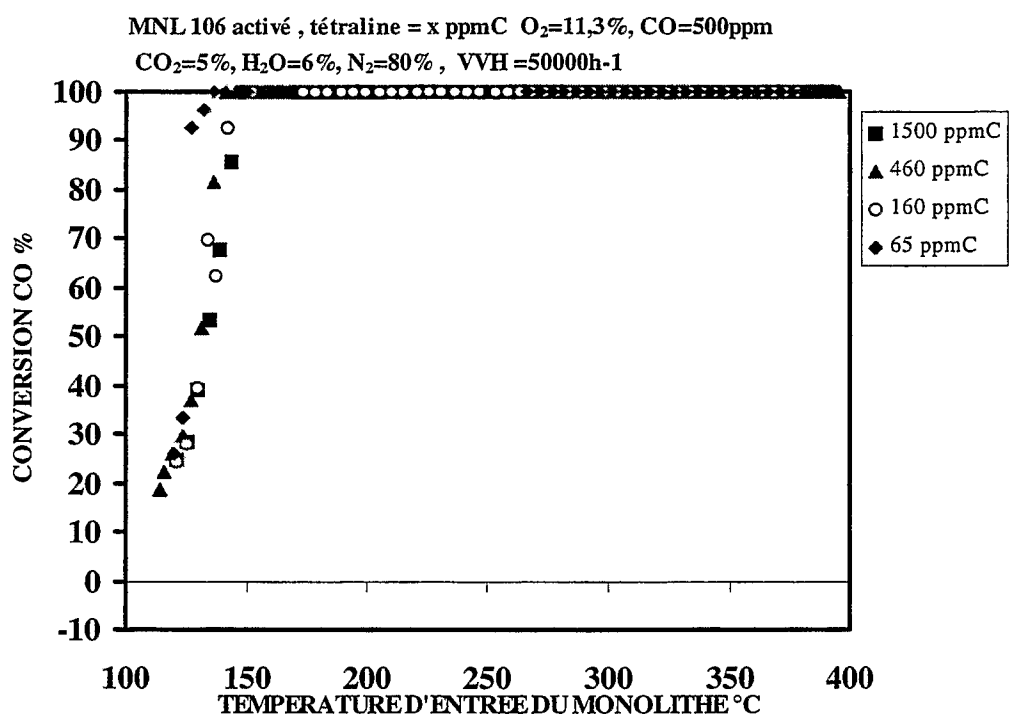


Figure 8 : Influence de la concentration en tétraline sur la conversion de CO

VI. Oxydation du benzène et du tertiobutylbenzène :

Suite aux résultats du chapitre I et de ceux obtenus dans ce chapitre avec la tétraline et le méthylnaphtalène, il est apparu intéressant d'évaluer le comportement de deux autres composés monoaromatiques, en particulier le tertiobutylbenzène dont l'oxydabilité s'est révélée plus élevée que prévue initialement pour une structure monoaromatique substituée et enfin le benzène pour établir un point de référence. L'objectif est d'essayer de montrer si dans les conditions de mélange complexe de ce chapitre on retrouve des niveaux d'activité proches pour ces deux molécules et si l'on observe une différence sur l'oxydation de CO.

Les figures 9 à 12 et 14 à 15 illustrent les résultats obtenus. On constate que comme dans le chapitre I, ces deux molécules ont un comportement très similaire, les courbes de conversion étant presque superposables pour une même concentration. Sur la conversion de CO, on retrouve ici encore la même allure de courbe de conversion qu'avec la tétraline et le méthylnaphtalène.

La détermination des ordres réactionnels ne montre pas de différence significativement importante entre ces deux molécules. Leur forte adsorption est confirmée mais aucun effet inhibiteur n'est observé sur l'oxydation de CO.

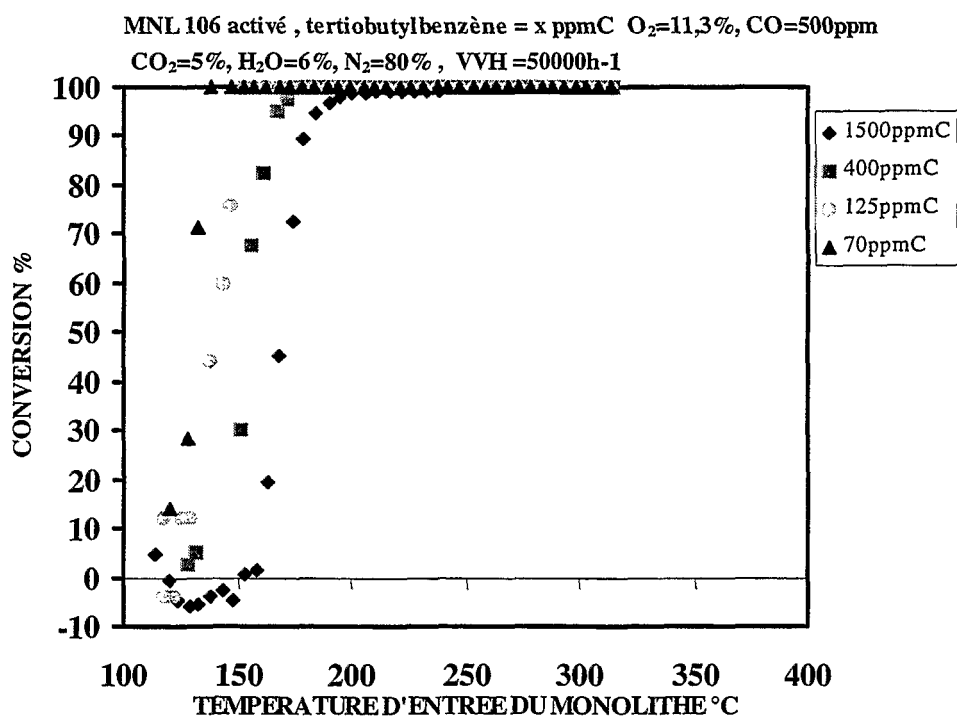


Figure 9 :Influence de la conversion en tertibutylbenzène sur sa conversion.

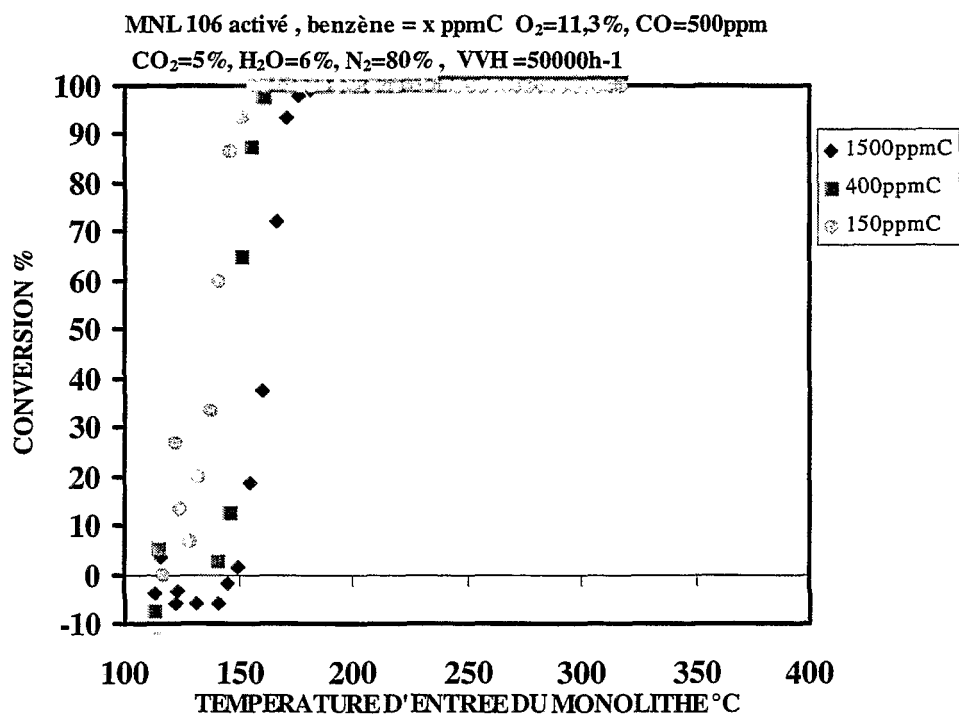


Figure 10 : Influence de la concentration en benzène sur sa conversion

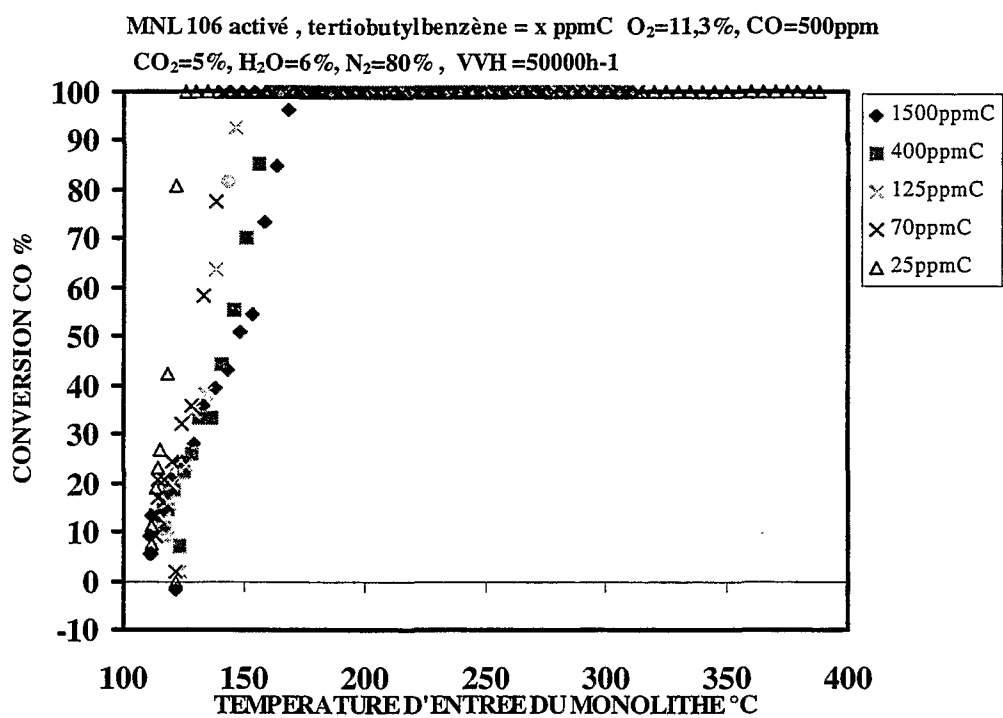


Figure 11 : Influence de la conversion du tertiobutylbenzène sur la conversion de CO.

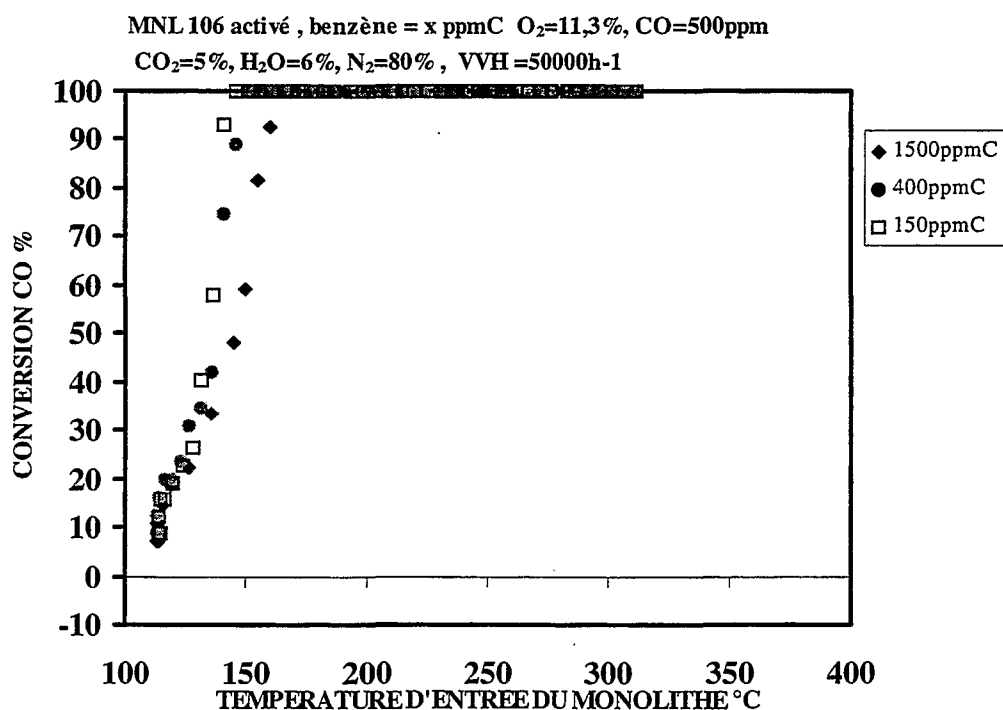


Figure 12 : Influence de la concentration en benzène sur la conversion de CO.

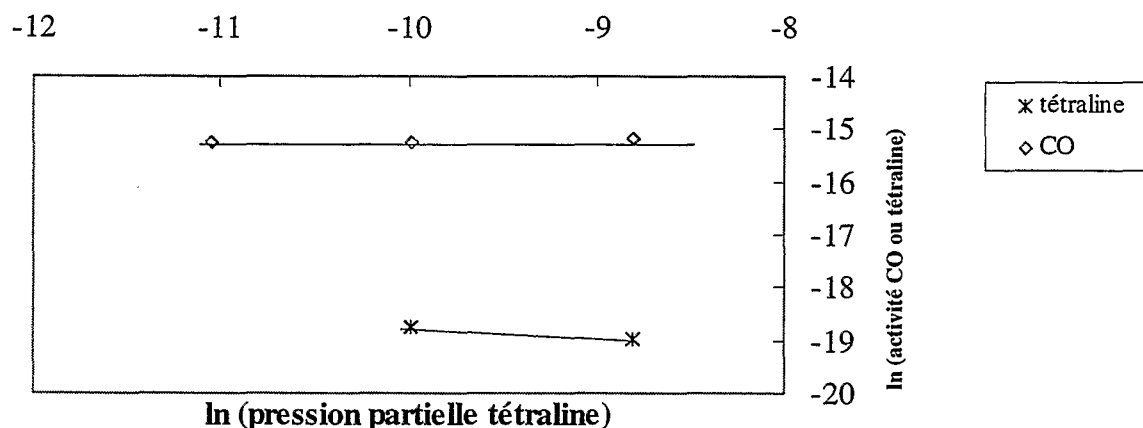


Figure 13 : Détermination des ordres réactionnels de la tétraline et de CO par rapport à la concentration en tétraline ($T=144^{\circ}\text{C}$).

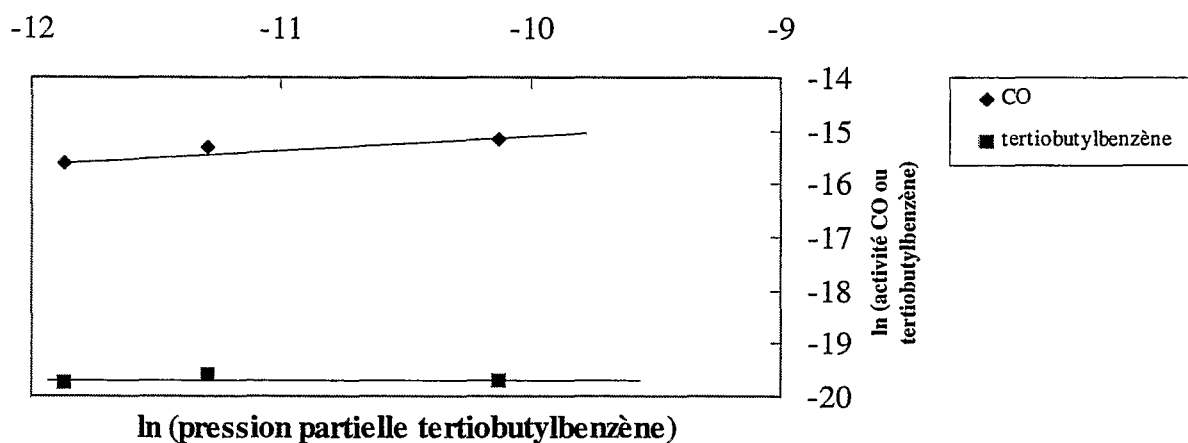


Figure 14 : Détermination des ordres réactionnels du tertibutylbenzène et de CO par rapport à la concentration en tertibutylbenzène ($T=144^{\circ}\text{C}$).

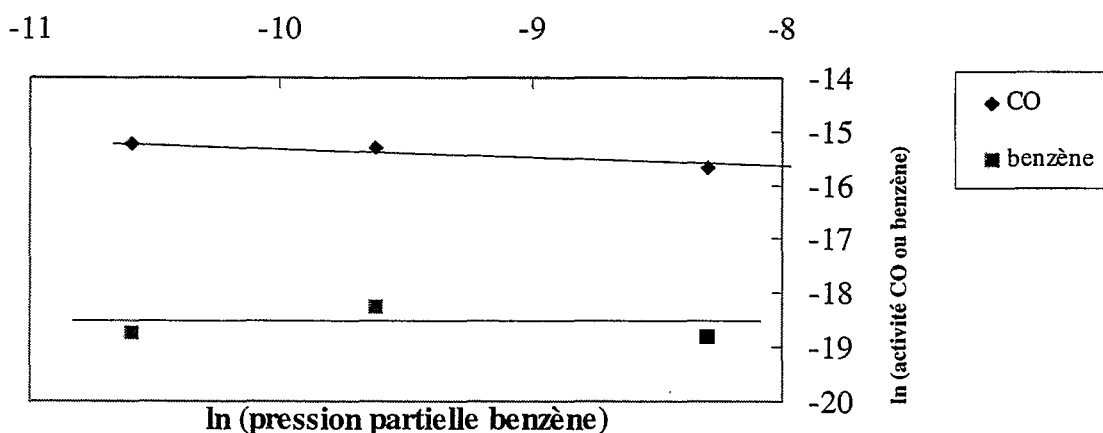


Figure 15 : Détermination des ordres réactionnels du benzène et de CO par rapport à la concentration en benzène ($T=144^{\circ}\text{C}$).

Tableau 2 : Ordres réactionnels en hydrocarbure et CO par rapport à la concentration en hydrocarbure dans la plage 50-1500ppmC (T=144°C) obtenus à partir des fig. 6 et 13 à 15.

| | Ordre hydrocarbure | Ordre CO |
|---------------------------|--------------------|-------------------|
| 1-méthylnaphtalène | -1.3 ± 0.2 | -1 ± 0.2 |
| tétraline | -0.2 ± 0.2 | 0 ± 0.2 |
| tertiobutylbenzène | 0 ± 0.2 | 0.2 ± 0.2 |
| benzène | 0 ± 0.2 | -0.2 ± 0.2 |

VII. Oxydation de mélanges binaires d'hydrocarbures :

Les résultats obtenus dans les paragraphes III à VI montrent que même en mélange complexe on observe des différences de réactivité importantes entre divers hydrocarbures. Par ailleurs, les molécules étudiées présentent toutes un caractère de forte adsorption, très bien illustré par un ordre réactionnel en hydrocarbure nul ou négatif. Le cas du méthylnaphtalène est particulièrement remarquable par ses propriétés fortement inhibitrices tant sur son oxydation que sur celle de CO.

Une autre approche possible pour illustrer le comportement plus ou moins réfractaire à l'oxydation d'un hydrocarbure est de l'étudier en présence d'une forte proportion d'un autre hydrocarbure connu pour être plus facilement oxydable mais également supposé moins fortement adsorbé ce qui permet de limiter l'effet de compétition entre les deux hydrocarbures. Ces effets ont été particulièrement bien mis en évidence avec le mélange benzène/n-hexane par Gangwal et al [1]. Dans le cadre de l'étude de mélanges binaires d'hydrocarbures, plus lourds que ceux étudiés dans la littérature, le choix du n-décane comme deuxième hydrocarbure nous est paru assez naturel. Nous avons donc évalué l'activité des mélanges suivants (le rapport indiqué est le rapport de concentration des deux hydrocarbures exprimé en poids) :

- 1-méthylnaphtalène / n-décane 10 : 90 et 2 : 98
- décaline / n-décane 10 : 90
- tertibutylbenzène / n-décane 10 : 90

Les résultats de conversion en hydrocarbure et CO se trouvent en figures 16 et 17. On peut observer que seul le 1-méthylnaphtalène influence fortement l'oxydation du n-décane. En effet la T_{10} du n-décane passe de 143°C lorsqu'il est seul à 154°C en présence de 2% poids de méthylnaphtalène et à 184°C en présence de 10% poids de ce dernier composé. Avec la décaline et le tertibutylbenzène l'écart de réactivité est respectivement seulement de 12 et 3°C. Néanmoins dans tous les cas l'oxydation est rendue plus difficile par la présence d'un second hydrocarbure.

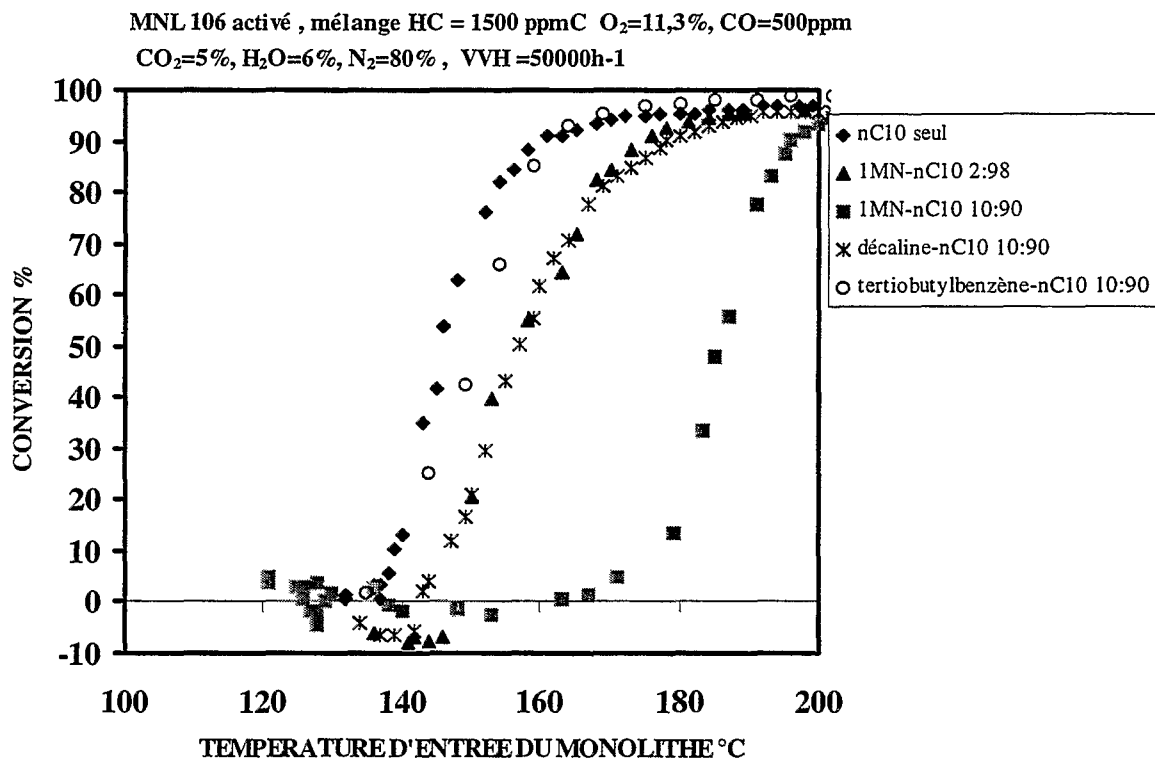


Figure 16 : Influence d'un second hydrocarbure sur la conversion du n-décane.

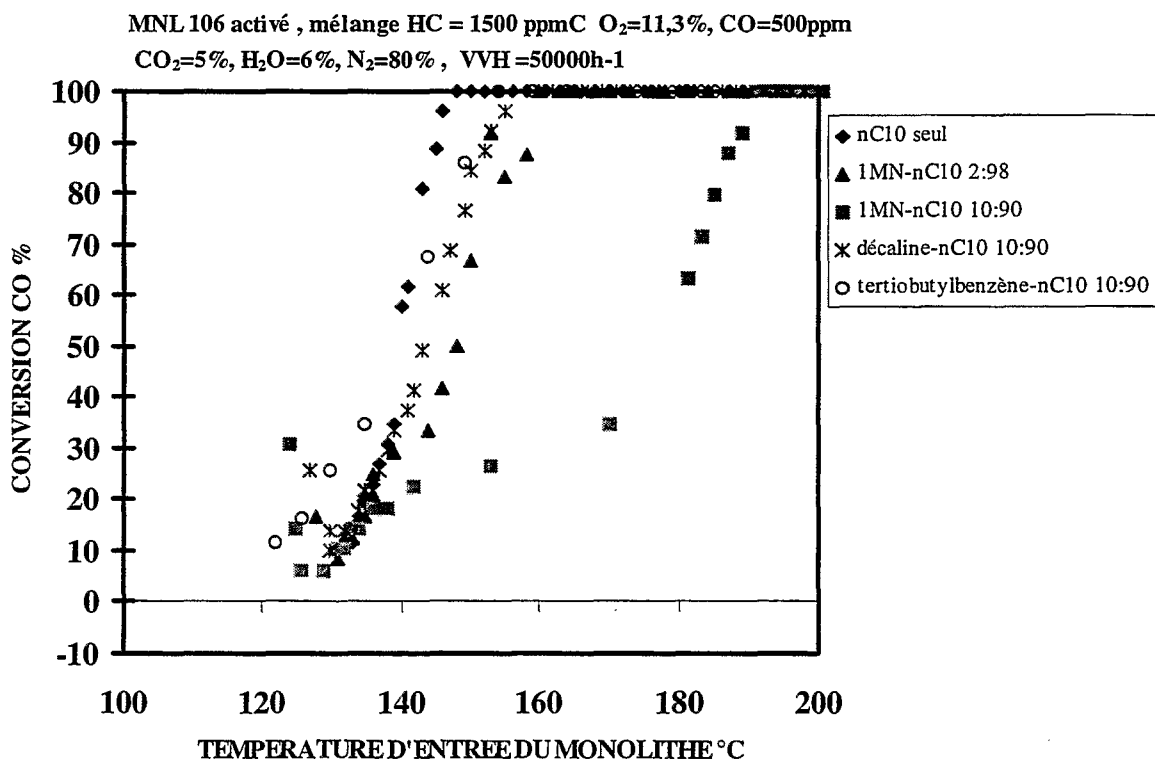


Figure 17 : Influence d'un second hydrocarbure sur la conversion de CO lors de l'oxydation de mélanges binaires d'hydrocarbures

Sur la conversion de CO, on observe les mêmes tendances que sur la conversion du n-décane.

VIII. Conclusions :

Nous avons bien illustré dans ce chapitre le caractère très inhibiteur sur son oxydation mais aussi sur celui de CO ou du n-décane du méthylnaphtalène. Avec d'autres hydrocarbures tels que la tétraline, le tertibutylbenzène ou le benzène, on a pu vérifier que leurs ordres d'oxydation sont nuls ou légèrement négatifs ce qui confirme leur forte adsorption. Ils sont suffisamment adsorbés pour inhiber la conversion de CO, ce qui n'est en général pas du tout observé avec l'oxydation des hydrocarbures légers habituellement étudiés dans la littérature (méthane, propane).

Par ailleurs, l'influence des propriétés physiques des hydrocarbures est particulièrement bien mis en évidence puisqu'on observe des quantités importantes d'hydrocarbures se condensant sans être oxydés à basse température. La condensation est d'autant plus importante que l'hydrocarbure est lourd. Elle a un effet direct sur la conversion de CO. Elle illustre assez bien les phénomènes qui peuvent exister au démarrage d'un pot catalytique en fonctionnement réel et qui ont été rappelés dans la partie bibliographique.

- [1] Gangwal S.K., Mullins M.E., Spivey J.J., Caffrey P.R. and Tichenor B.A., *Appl. Catal.* 36, (1988), pp. 231-247.
- [2] Agarwal S.K., Spivey J.J. and Butt J.B., *Appl. Catal. A.*, 81, (1992), pp. 239-255.
- [3] Pyatniskii Y.I. and Skorbilina T.G., *Kinet. Katal.*, 21(2), (1979), pp. 451-454.
- [4] Mazzarino I. and Barresi A.A., *Catal. Today*, 17, (1993), pp. 335-348.
- [5] Barresi A.A. and Baldi G., *Chem. Eng. Sci.*, 47(8), (1992), pp. 1943-1953.
- [6] Barresi A.A., Mazzarino I. and Baldi G., *Can. J. Chem. Eng.*, 70, (1992), pp.286-293.
- [7] Barresi A.A. and Baldi G., *Ind. Eng. Chem. Res*, 33, (1994), pp. 2964-2974.
- [8] Tichenor B.A. and Palazzolo M.A., *Environ. Prog.*, 6(3), (1987), pp.172-176
- [9] Vigneron S., Papadopoulos V. and Hermia J., *Environmental Catalysis 1995*, p.595
- [10] Papa J., Shah Y.T., Frost A. and Sawyer J., *Rivista. Comb.*, 47(1), 1993, pp. 9-15.
- [11] Kulesh I.A., Kharson M.S., Katsman E.A. and Kiperman S.L., *Kinet. Katal.* 36(5), (1995), pp.691-696.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA DISPERSION ET DE LA TENEUR EN PLATINE SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE D'HYDROCARBURES LOURDS

INFLUENCE DE L'ACIDITE DU CATALYSEUR

| | |
|---|-------------------|
| <i>I. Introduction :</i> | <i>150</i> |
| <i>II. Influence de la dispersion du platine :</i> | <i>151</i> |
| <i>II. 1. Catalyseurs et hydrocarbures étudiés :</i> | <i>151</i> |
| <i>II. 2. Activité catalytique :</i> | <i>151</i> |
| <i>III. Influence de la teneur en platine :</i> | <i>155</i> |
| <i>IV Influence de l'acidité du catalyseur</i> | <i>159</i> |
| <i>IV. 1. Introduction</i> | <i>159</i> |
| <i>IV.2. Résultats :</i> | <i>160</i> |
| <i>IV.3. Interprétation :</i> | <i>161</i> |
| <i>V. Conclusion :</i> | <i>163</i> |

I. Introduction :

Les chapitres précédents ont fait état de nos résultats concernant l'oxydabilité d'un grand nombre d'hydrocarbures lourds, seuls ou en mélange. Une partie de l'interprétation des résultats a fait référence à la force d'adsorption de certains de ces hydrocarbures sur la surface active du catalyseur. Dans certains cas, la compétition d'adsorption existant entre l'hydrocarbure et l'oxygène a également été évoquée comme une possible explication de certains résultats de tests. Par ailleurs, l'analyse bibliographique a montré que l'activation de ces deux types de composés pouvait être, selon les cas, particulièrement sensible à la nature et à la structure de la phase active métal noble. Si la bibliographie est riche de résultats obtenus avec des molécules hydrocarbonées très légères, force est de constater que très peu de travaux ont fait référence à des composés plus lourds présentant en particulier des propriétés d'adsorption très différentes de celles des composés plus légers. Une question essentielle est de savoir si de par leurs propriétés physico-chimiques, ces hydrocarbures ont un comportement qui se différencie, selon la nature de la phase active, de celui de leurs homologues plus légers et d'autres hydrocarbures lourds présentant une structure chimique et une réactivité différente. On est donc amené à se demander si une modification des propriétés de la phase active, en particulier la taille et le nombre de sites actifs influe sur la conversion d'hydrocarbures plus ou moins fortement adsorbés. En effet on a vu précédemment que l'oxydation d'un hydrocarbure dépend de la nature des liaisons C-C et C-H qui le composent et de la présence de cycles aromatiques ou non dans son squelette. La modification des propriétés des particules de platine (taille) ou seulement de leur nombre influence-t-elle la rupture des liaisons covalentes les plus faibles d'hydrocarbures lourds qui sont responsables du début du processus d'oxydation ? La présence de noyaux aromatiques augmentant fortement la densité électronique d'un hydrocarbure a-t-elle la même influence sur des petites ou des grandes particules de platine ?

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons étudié l'oxydation de trois types d'hydrocarbures considérés comme représentatifs des hydrocarbures lourds :

- le naphtalène
- la décaline
- le n-décane ou le n-tétradécane

Le catalyseur utilisé est le catalyseur 1%Pt/alumine utilisé dans les tests des chapitres I et II. Pour faire varier la taille des particules de platine, différents lots de ce catalyseur ont été frittés sous air à haute température (580 à 900°C) de manière à obtenir des catalyseurs entre 1 et 80% de dispersion. L'étude de l'influence du nombre total de sites actifs a été réalisée sur des catalyseurs de teneur comprises entre 0.1 et 1% Pt/alumine.

Enfin, on peut se demander si la conversion totale des hydrocarbures par le platine pourrait être influencée par la présence de sites acides supplémentaires (alumine chlorée) ou par la suppression de sites après neutralisation du support.

II. Influence de la dispersion du platine :

II. 1. Catalyseurs et hydrocarbures étudiés :

Les hydrocarbures retenus sont le n-décane, le naphtalène et la décaline. Les catalyseurs utilisés ont tous été préparés par frittage sous air du catalyseur 1%Pt/alumine utilisé dans les chapitres I et II. Ils possèdent une dispersion comprise entre 1 et 80% mesurée par titrage H_2-O_2 (détails voir partie expérimentale) .

II. 2. Activité catalytique :

En raison des différences importantes de réactivité de ces molécules, nous avons représenté les activités catalytiques par gramme ou par site à des températures différentes mais correspondant à un domaine de conversion en hydrocarbure faible (<20% sauf exception) donc similaire d'un composé à un autre. La figure 1 représente les résultats obtenus (les valeurs sont reprises dans le tableau 1).

On constate que le nombre de rotation -TON (*Turn over number*)- décroît très fortement lorsque la dispersion augmente. Les grosses particules de platine sont donc apparemment beaucoup plus actives que les particules de faible taille correspondant à une dispersion élevée. Ce phénomène est identique quelque soit l'hydrocarbure. La comparaison des nombres de rotation n'est pas possible car ils ne sont pas calculés à la même température.

L'allure des courbes d'activité présente un caractère plus remarquable. On constate que quelque soit l'hydrocarbure, **l'activité passe par un maximum pour une dispersion comprise entre 15 et 25%.**

Pour les dispersions très faibles ou plus élevées que celles relatives à ce maximum, on distingue un comportement différent du naphtalène et de la décaline par rapport au décane. En effet dans le cas de l'alcane, l'activité catalytique par g de Pt est sensiblement la même de part et d'autre du maximum. Dans le cas du naphtalène et de la décaline, l'activité par g au delà du maximum tend vers une valeur limite qui est supérieure aux activités calculées aux très faibles dispersions (figure 1).

Tableau 1 : Nombre de rotation et activité catalytique en fonction de la dispersion pour trois hydrocarbures lourds.

| Dispersion (%) | Hydrocarbure | Température (°C) | Conversion (%) | T.O.N (s ⁻¹) | Activité (mmol/g Pt/s) |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------------------|------------------------|
| 1 | naphtalène | 191 | 3.2 | 6.2 | 0.31 |
| | n-décane | 151 | 19.1 | 21.9 | 1.91 |
| 1.7 | décaline | 171 | 11.2 | 12.8 | 1.12 |
| | naphtalène | 191 | 2.9 | 3.3 | 0.29 |
| | n-décane | 151 | 26.2 | 4.6 | 2.62 |
| 11 | décaline | 171 | 15.1 | 2.7 | 1.51 |
| | naphtalène | 191 | 8.6 | 1.5 | 0.85 |
| 17.3 | n-décane | 151 | 30.5 | 3.4 | 3.04 |
| | n-décane | 151 | 20.1 | 1.7 | 2.00 |
| 22.5 | décaline | 171 | 16.7 | 1.4 | 1.67 |
| | naphtalène | 191 | 9.1 | 0.79 | 0.90 |
| | n-décane | 151 | 16.5 | 0.67 | 1.64 |
| 48 | décaline | 171 | 13.8 | 0.56 | 1.38 |
| | naphtalène | 191 | 6.7 | 0.27 | 0.66 |
| | n-décane | 151 | 19.1 | 0.46 | 1.91 |
| 80 | décaline | 171 | 13.7 | 0.33 | 1.37 |
| | naphtalène | 191 | 6.2 | 0.15 | 0.61 |

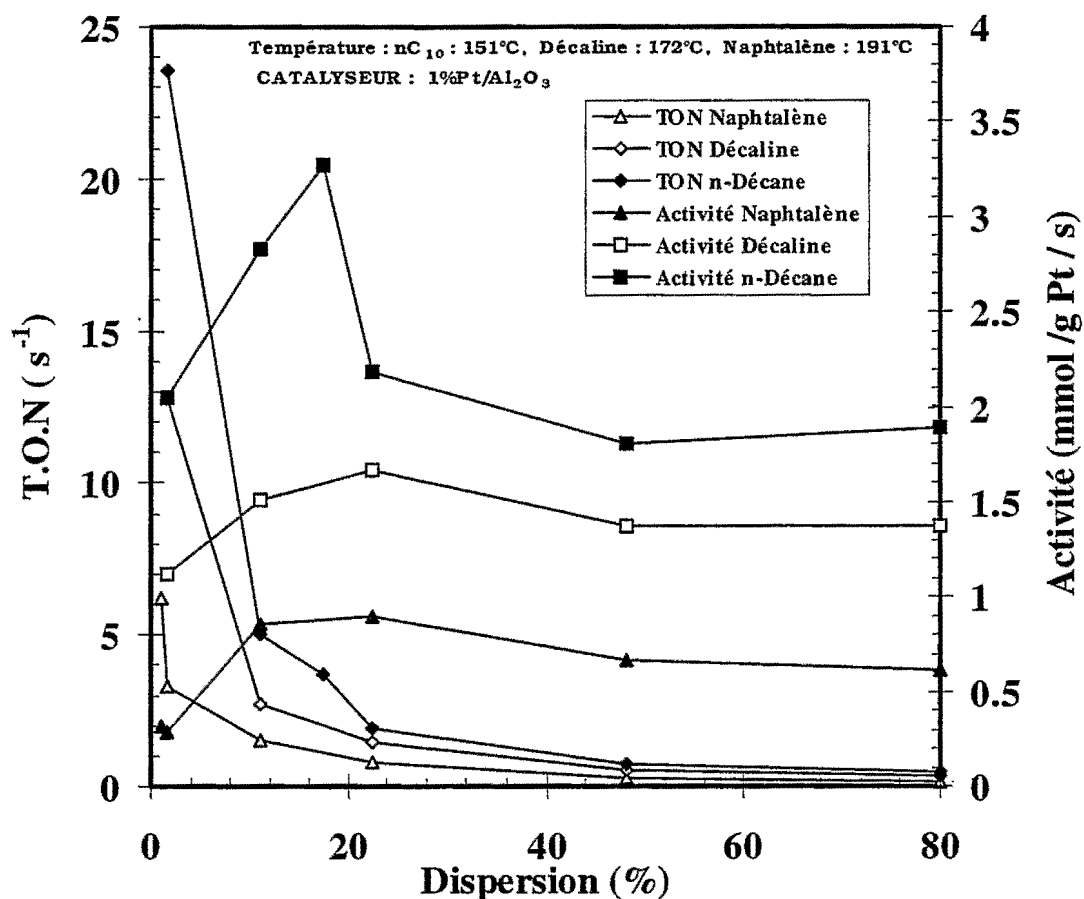


Figure 1 : Nombre de rotation - T.O.N. et activité catalytique par g de Pt pour trois hydrocarbures en fonction de l'état de dispersion initial du platine

Une comparaison des résultats à une même température est rendue difficile en raison des domaines de conversion très différents de ces hydrocarbures. Néanmoins le tableau 2 présente les résultats exprimés pour ces trois hydrocarbures à la même température de (T=175°C).

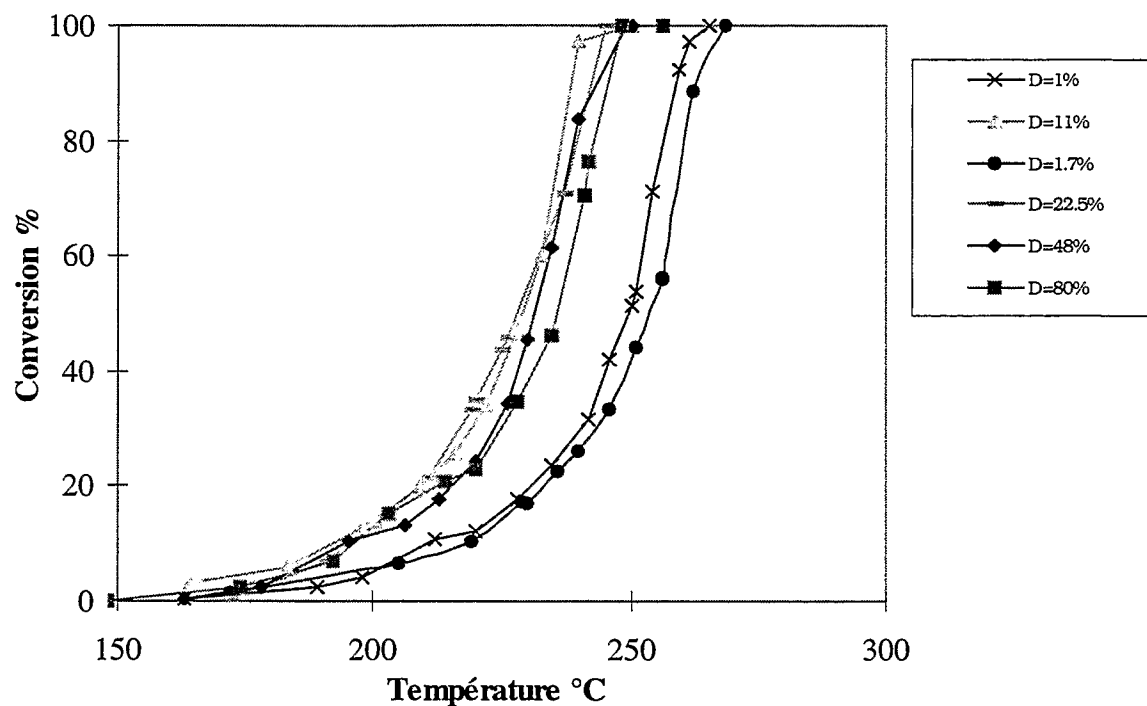


Figure 2 : Influence de la dispersion sur l'oxydation du naphthalène (1%Pt/alumine, VVH=200000h-1, concentration HC=1500ppmC).

Tableau 2 : Nombre de rotation et activité par g de Pt pour trois hydrocarbures à T = 175°C

| Dispersion (%) | Hydrocarbure | Température (°C) | Conversion (%) | T.O.N (s ⁻¹) | Activité (mmol/g Pt/s) |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------------------|------------------------|
| 1 | naphthalène | 175 | 1.1 | 2.1 | 0.11 |
| | n-décane | | 57.0 | 65.3 | 5.69 |
| 1.7 | décaline | 175 | 12.6 | 14.4 | 1.26 |
| | naphthalène | | 1.2 | 1.3 | 0.12 |
| | n-décane | | 79.8 | 14.1 | 7.97 |
| 11 | décaline | 175 | 18.2 | 3.2 | 1.81 |
| | naphthalène | | 4.1 | 0.72 | 0.40 |
| 17.3 | n-décane | 175 | 91.3 | 10.3 | 9.11 |
| | n-décane | | 74.1 | 6.4 | 7.39 |
| 22.5 | décaline | 175 | 20.5 | 1.8 | 2.05 |
| | naphthalène | | 2.65 | 0.23 | 0.26 |
| | n-décane | | 65.0 | 2.6 | 6.48 |
| 48 | décaline | 175 | 11.6 | 0.47 | 1.16 |
| | naphthalène | | 1.79 | 0.07 | 0.18 |
| | n-décane | | 57.0 | 1.4 | 5.69 |
| 80 | décaline | 175 | 11.5 | 0.28 | 1.15 |
| | naphthalène | | 2.6 | 0.06 | 0.26 |

III. Influence de la teneur en platine :

Nous avons étudié une variation de teneur entre 0.1 et 1% poids de platine supporté sur alumine. Nous nous sommes restreints à deux hydrocarbures : le n-tétradécane (n-C14) et le naphtalène qui présentent des structures chimiques et des réactivités très différentes. Chaque hydrocarbure a été étudié sur la même série de catalyseurs de teneur variable en Pt (entre 0.1 et 1% poids).

Les courbes conversion/température (figures 3 et 4) montrent que l'oxydation est rendue d'autant plus difficile que la teneur en Pt du catalyseur est faible. Cette observation est valable pour les deux hydrocarbures. Dans les deux cas, l'allure des courbes est très similaire.

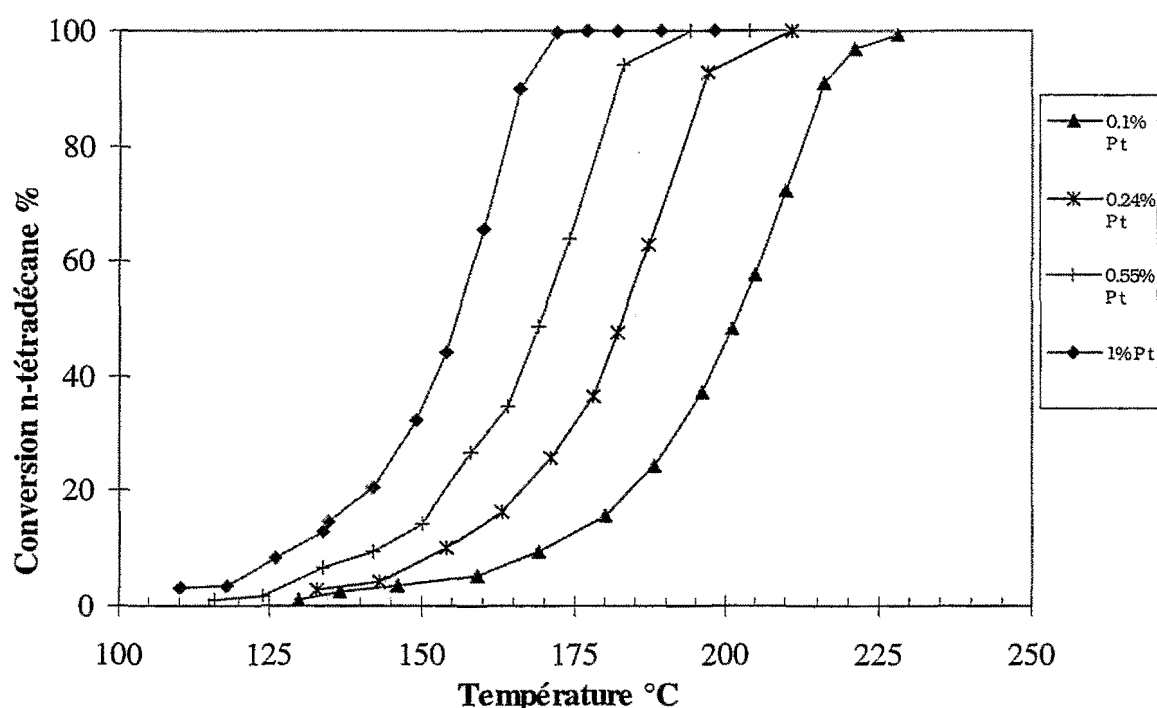


Figure 3 : Influence de la teneur en Pt sur l'oxydation du n-tétradécane (1%Pt/alumine, HC=1500ppmC, VVH=200000h⁻¹).

Rappelons que les courbes sont décrites en descente de température en respectant un palier d'une quinzaine de minutes entre deux températures successives. Ceci peut expliquer le décalage important de la température de light-off du naphtalène par rapport aux résultats présentés dans le chapitre I (215°C contre 250°C pour le catalyseur à 1%Pt/alumine). Avec l'alcane, ce décalage est beaucoup plus faible (de l'ordre de 5°C pour le catalyseur le plus chargé). La force d'adsorption élevée du naphtalène et le phénomène d'absorption dans la porosité du catalyseur aux « basses » températures peuvent également expliquer ce décalage en température.

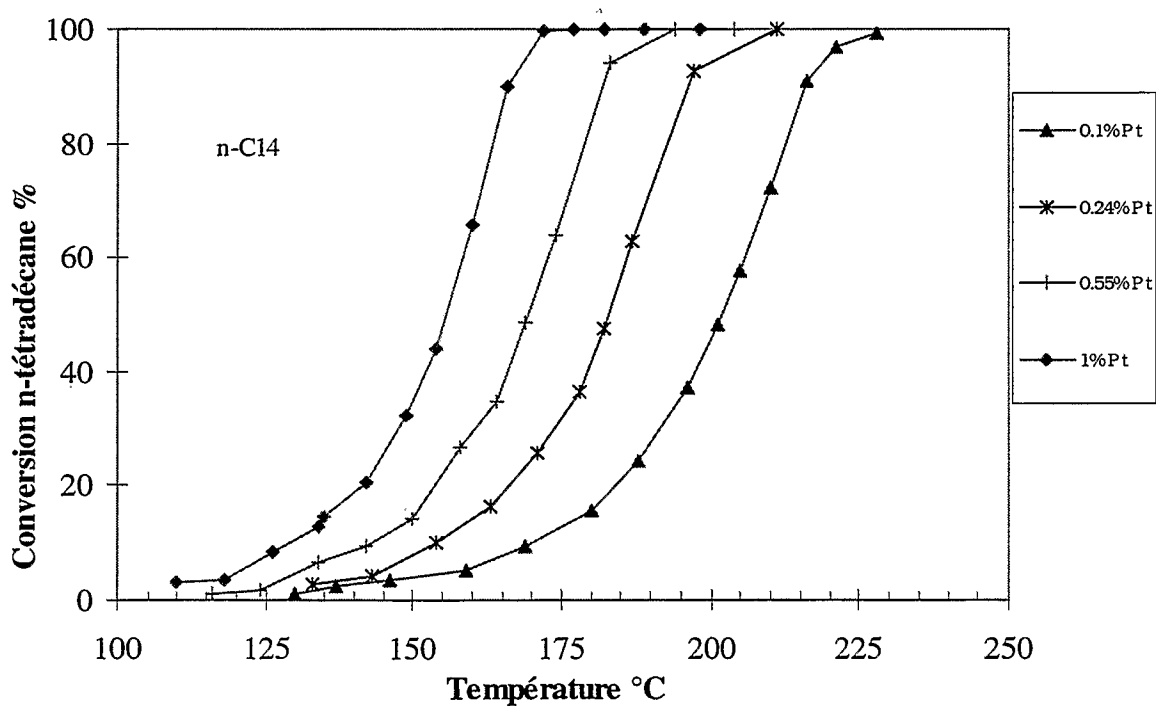
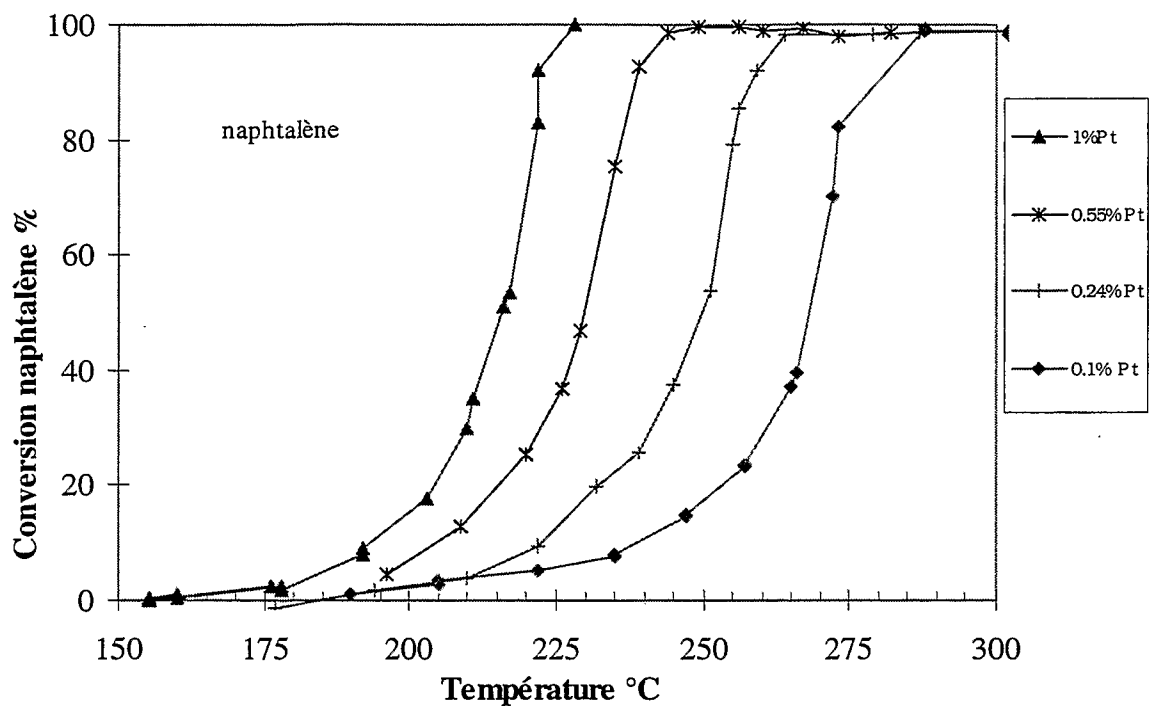


Figure 4 : Influence de la teneur en Pt sur l'oxydation du naphthalène et du n-tétradécane ($HC=1500 \text{ ppmC}$, $VVH=200000 \text{ h}^{-1}$).

Le calcul des activités par site ou par g de phase active aux mêmes températures (figure 5, tableau 3) fait apparaître un comportement similaire des deux hydrocarbures. Aux faibles teneurs en platine (0.1 à 0.55 %Pt) correspondant aux catalyseurs totalement dispersés ($D > 98\%$), l'activité calculée par g de Pt ou par site est invariable pour un même hydrocarbure. A la teneur de 1% Pt (dispersion 80%), l'activité calculée est plus élevée.

On peut donc conclure que ce n'est pas le nombre de sites actifs qui est le paramètre le plus important mais la taille des sites. Ce résultat complète par conséquent les résultats obtenus dans l'étude précédente sur l'influence de la taille de particules. L'activité par g de Pt passe donc par un maximum en fonction de la dispersion car cela correspond au meilleur compromis possible entre la taille et le nombre de sites.

En terme plus qualitatif, l'impact de la teneur en Pt sur la T_{10} est mis en évidence dans la figure 6. On constate qu'il existe une relation quasi proportionnelle entre le logarithme de la teneur en Pt dans la gamme 0.1 à 1% poids et la température de light-off. Cette relation est similaire pour les deux hydrocarbures. Elle illustre le fait bien connu que l'augmentation du nombre de sites actifs est relié certes à la dispersion de la phase active, que l'on souhaite en général la plus élevée possible, mais également à la teneur en phase active.

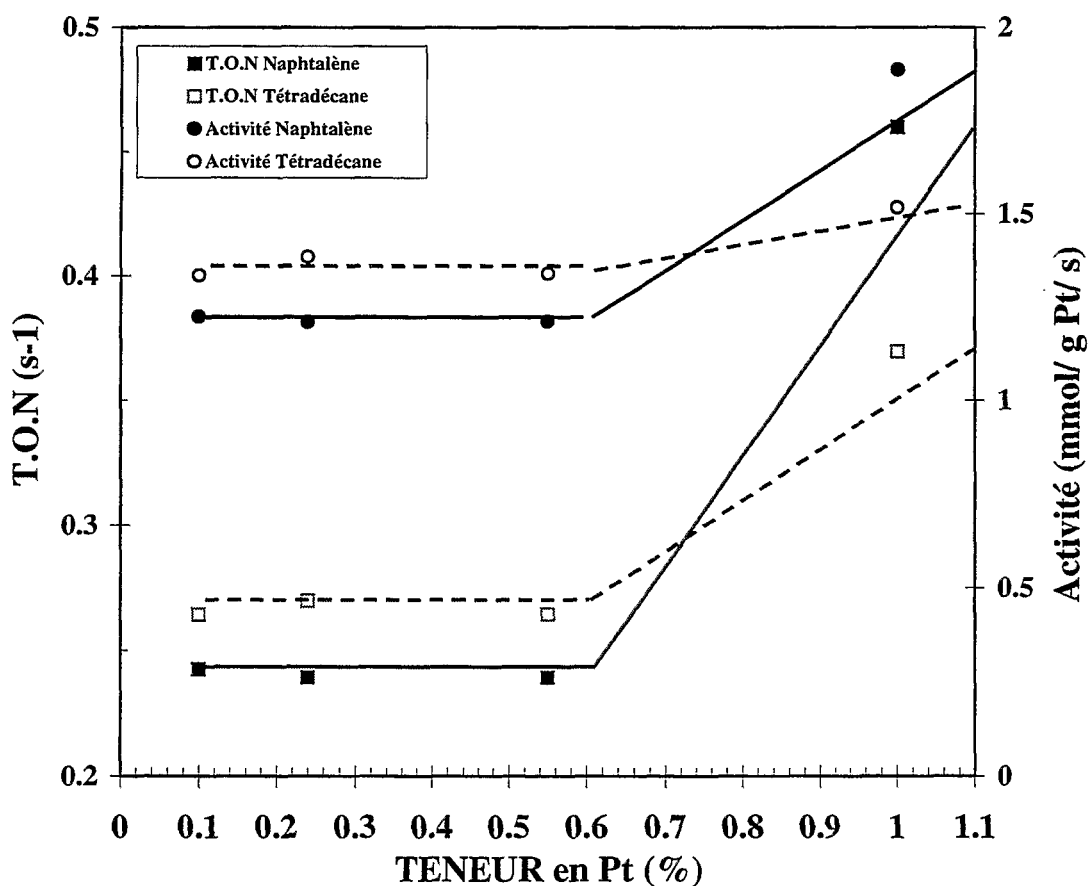


Figure 5 : Influence de la teneur en Pt sur le nombre de rotation T.O.N et l'activité catalytique par g de Pt pour le naphthalène ($T=205^{\circ}\text{C}$) et le n-tétradécane ($T=135^{\circ}\text{C}$).

Tableau 3 : Nombre de rotation et activité par g de Pt pour le n-tétradécane et le naphtalène

| Teneur en Pt (% poids) | Hydrocarbure | Température (°C) | Conversion (%) | T.O.N (s ⁻¹) | Activité (mmol/g Pt/s) |
|---------------------------|-------------------|---------------------|----------------|-----------------------------|---------------------------|
| 0.1 | n-C ₁₄ | 135 | 1.3 | 0.26- | 1.33 |
| | naphtalène | 205 | 1.2 | 0.24 | 1.22 |
| 0.24 | n-C ₁₄ | 135 | 3.3 | 0.27 | 1.38 |
| | naphtalène | 205 | 2.9 | 0.24 | 1.21 |
| 0.55 | n-C ₁₄ | 135 | 7.4 | 0.26 | 1.34 |
| | naphtalène | 205 | 6.7 | 0.24 | 1.21 |
| 1 | n-C ₁₄ | 135 | 15.3 | 0.37 | 1.52 |
| | naphtalène | 205 | 19.0 | 0.46 | 1.89 |

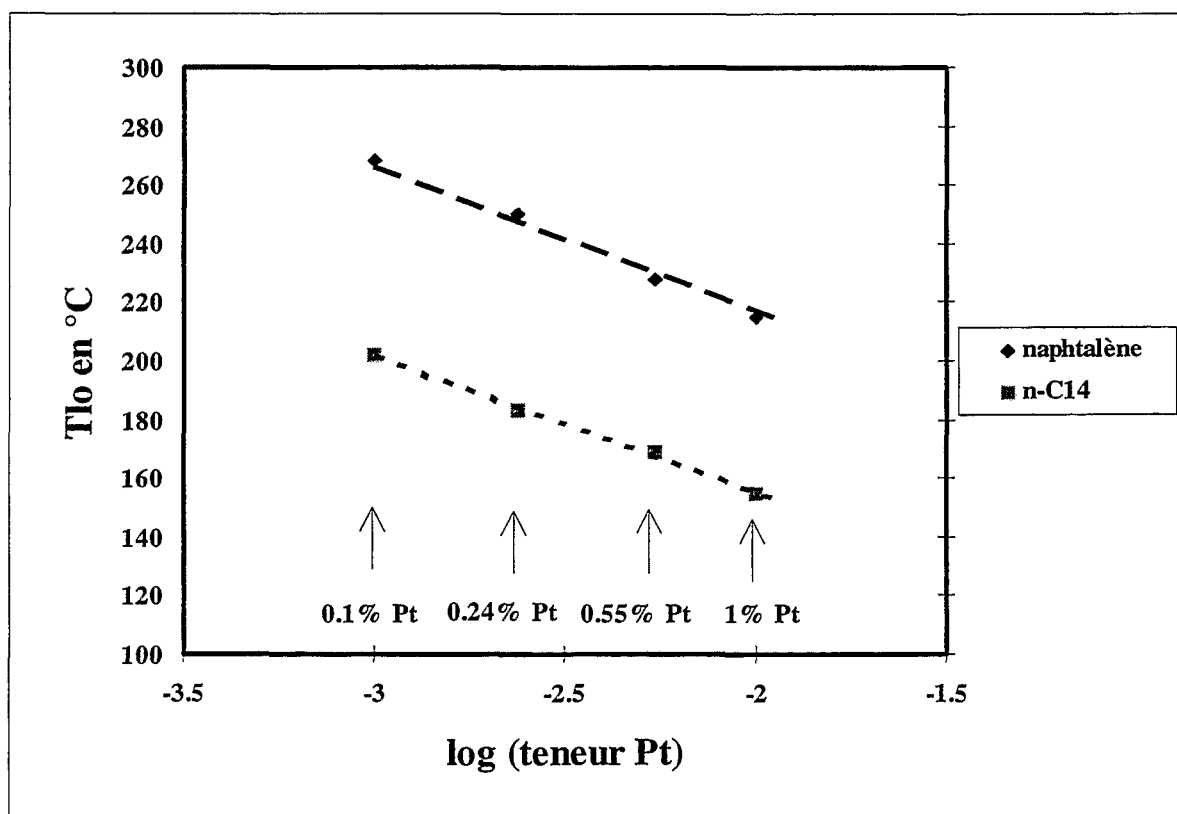


Figure 6 : Influence de la teneur en Pt entre 0,1 et 1% poids sur les T_{lo} du naphtalène et du n-tétradécane

IV Influence de l'acidité du catalyseur

IV. 1. Introduction

Les chapitre précédents ont mis en évidence des mécanismes d'oxydation totale différents selon le type d'hydrocarbure mis en jeu. On a montré en particulier le rôle important joué par la rupture de la liaison covalente la plus fragile du squelette carboné. L'oxydation totale d'une molécule carbonée nécessite la rupture de toutes ses liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène. Le platine supporté sur alumine est capable de rompre très rapidement ces liaisons en présence d'un excès d'oxygène dès les basses températures. On peut cependant se demander si la présence ou l'absence d'une fonction acide au voisinage du platine modifie la conversion des hydrocarbures lourds. Dans d'autres applications telles que l'hydrocraquage des coupes lourdes issues de la distillation sous-vide du pétrole, l'association de deux fonctions, l'une hydrogénante, l'autre acide forte est particulièrement recherchée pour le craquage **sélectif** des grosses molécules. Cette sélectivité n'est obtenue qu'avec la présence d'une fonction acide forte apporté en général par une zéolithe diluée dans une matrice d'alumine ou une alumine dopée alors que la fonction hydrogénante est apportée par un métal noble ou du sulfure de molybdène promu par du nickel, supporté dans la matrice alumine. Dans ce type de procédé les réactions principales recherchées sont l'isomérisation des n-alcanes en iso-alcanes et des cyclanes à 6 atomes de carbones en cyclanes à 5 atomes de carbone pour améliorer la qualité des produits hydrocarbonés (tenue au froid, pont d'écoulement) et le craquage des chaînes alcanes longues ou des composés de type naphthéno-aromatiques. Sur un plan thermodynamique les aromatiques sont difficilement craquables et il est nécessaire de les hydrogéner d'où la présence de la fonction hydrogénante sur le catalyseur. Par ailleurs les conditions opératoires sont très différentes de celles de la catalyse d'oxydation totale. De très fortes pressions d'hydrogène sont nécessaires pour empêcher un cokage trop rapide de la fonction acide. Les mécanismes de conversion des molécules font intervenir des intermédiaires de type carbocationique dont la présence est justifiée par les sites acides forts du catalyseur.

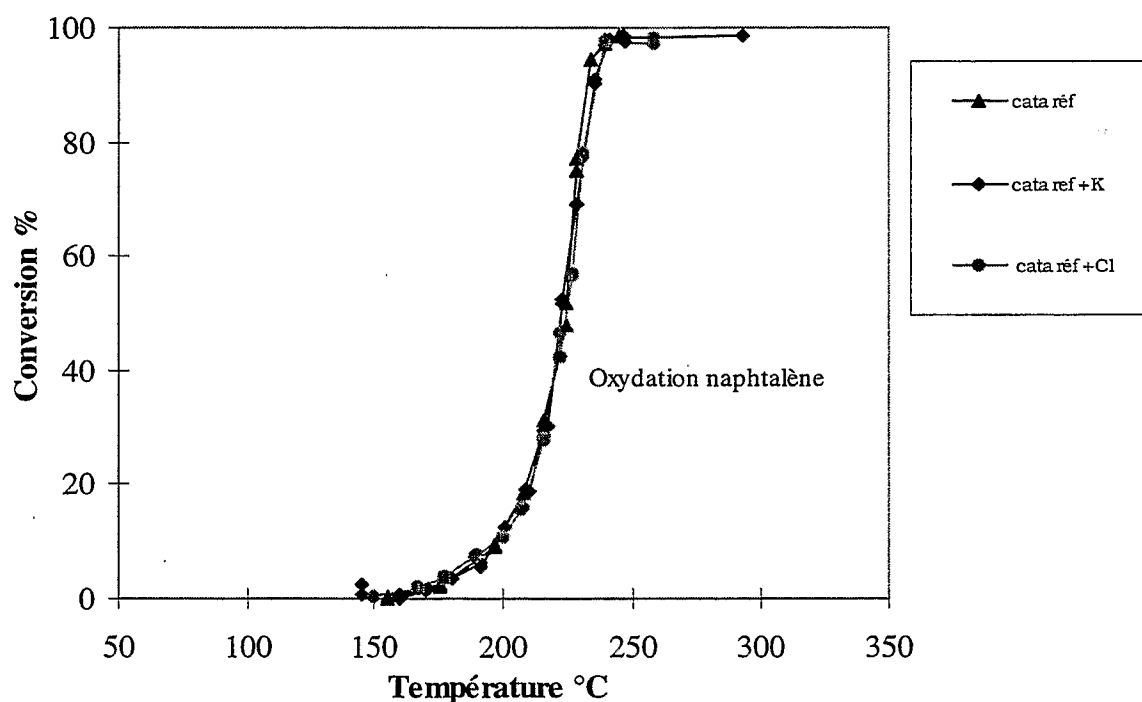
Dans les conditions d'oxydation totale, il paraît intéressant d'évaluer si les sites acides de l'alumine gamma que nous avons utilisée jouent un rôle sur la conversion de deux molécules très différentes sur le plan de la réactivité par rapport à la réaction de craquage. Ces hydrocarbures sont le naphthalène et le n-tétradécane. Nous avons comparé la conversion de ces molécules sur un catalyseur 1% platine supporté sur l'alumine gamma standard utilisée dans ce travail, mais également sur un catalyseur 1% platine supporté sur cette même alumine chlorée (0.7% poids de Cl) et enfin sur le catalyseur de référence neutralisé par du potassium (0.6% poids de K).

IV.2. Résultats :

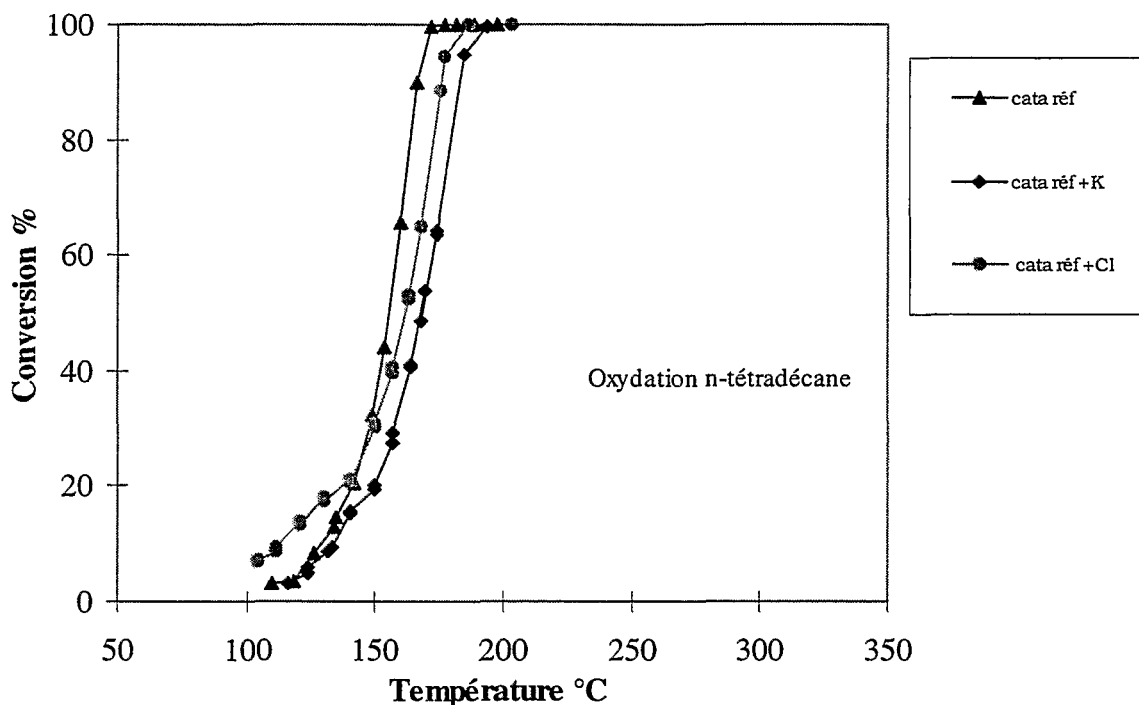
Les courbes d'oxydation sont décrites en descente de température pour les deux hydrocarbures (figures 7 et 8). Dans tous les cas, aucun intermédiaire d'oxydation n'est observé. On ne constate aucune différence de comportement dans le cas du naphthalène avec une variation de l'acidité du support (T_{10} de 215°C).

Pour le n-tétradécane, les courbes de conversion sont très voisines. Le début de conversion (températures inférieures à 120 - 130°C) est mal décrit en raison du début d'absorption de l'hydrocarbure sur le support. En terme de T_{10} , l'écart maximum est de l'ordre de 12°C entre les courbes de conversion. (T_{10} de 156°C pour le catalyseur de référence, 161°C pour le catalyseur chloré et 168°C pour le catalyseur neutralisé au potassium).

L'écart de 5°C que nous observons entre la courbe de conversion obtenue sur les supports de référence et chloré est faible et correspond à l'écart maximal de répétabilité du test. Il n'est donc pas nécessairement significatif.



*Figure 7 : Influence de l'acidité du support sur l'oxydation du naphthalène ($VVH=200000h^{-1}$
 $HC=1500ppmC$, 1% Pt/alumine)*



*Figure 8 : Influence de l'acidité du support sur l'oxydation du n-tétradécane (VVH=200000 h⁻¹
HC=1500ppmC, 1% Pt/alumine)*

Au contraire, l'écart de 12°C observé avec le catalyseur neutralisé au potassium est significatif. Il indique donc qu'une diminution de l'acidité globale du catalyseur est néfaste sur le plan de l'activité.

IV.3. Interprétation :

On a vu précédemment dans le chapitre III que l'on pouvait observer au cours de l'oxydation des n-alcènes longs des dérivés isomères de l'alcène de départ. On a également vu que la première étape d'oxydation d'un alcane passait par la formation d'un alcène intermédiaire issu de la déshydrogénation oxydante de la liaison C-H la plus faible de l'alcane. Enfin il a été établi que l'oxydation des alcènes substitués était favorisée par rapport à celles des alcènes terminaux. On est donc amené à postuler que si l'acidité du support est suffisante pour isomériser l'alcène en un composé plus réactif à la surface du catalyseur, alors une augmentation de l'acidité globale devrait permettre d'augmenter la vitesse d'oxydation de l'alcane initial. Avec un support neutralisé par un cation métallique de type alcalin, l'effet observé devrait être inverse.

Dans le cadre de cette étude, on ne vérifie pas que la présence de chlore sur le support améliore nettement l'oxydabilité d'un n-alcane long.

On ne peut certes exclure une désactivation par cokage qui masquerait un effet bénéfique mais il n'a pas été possible de mettre en évidence une telle formation de coke. Par ailleurs les conditions de formation de coke sont assez défavorisées dans nos conditions de tests (faible pression partielle en hydrocarbure, forte teneur en platine, forte pression partielle en oxygène et forte vitesse spatiale), de plus aucun effet du chlore n'est observé avec le naphthalène qui est pourtant un meilleur précurseur de coke que le n-tétradécane.

L'augmentation du nombre de sites acides totaux créés semble donc insuffisant pour modifier la cinétique d'oxydation. Des essais à plus forte teneur en chlore seraient nécessaires pour le vérifier ou l'utilisation de supports beaucoup plus acides (silice-alumine, etc.).

Au contraire, l'effet de la neutralisation par le potassium semble légèrement significatif mais uniquement avec le n-tétradécane. Sur un composé purement aromatique comme le naphthalène, on n'observe aucun effet de l'acidité.

On peut donc penser que la neutralisation d'une partie des sites acides du support puisse modifier la cinétique de formation d'intermédiaires d'oxydation du tétradécane plus réactifs.

Ces résultats sont cependant assez cohérents avec les résultats de caractérisation de ces catalyseurs présentés en partie expérimentale, en particulier les résultats de thermodésorption d'ammoniac (peu de modification de la force des sites acides par la neutralisation (K) ou le dopage (Cl).

Ces interprétations sont cependant rendues délicates dans la mesure où la nature des sites acides impliqués dans les réactions de formation des intermédiaires que nous avons identifiés dans les chapitres précédents ne sont pas connus. Une modification des teneurs en dopants chlore et potassium s'avérerait nécessaire afin de pouvoir caractériser la variation des cinétiques d'oxydation en fonction de l'augmentation ou la diminution du nombre des sites acides faibles et/ou forts en utilisant une méthodologie telle que décrite par Guillaume [1] ou Bléjean [2].

V. Conclusion :

Ce chapitre a permis de mettre en évidence un effet très important de la taille de la particule sur l'oxydation des hydrocarbures lourds. L'effet de taille est proportionnellement beaucoup plus important que l'effet d'augmentation du nombre de sites actifs.

L'influence de la teneur en platine entre 0.1 et 1% ne met pas en évidence d'effet particulier de support.

Enfin le dopage du support par le chlore est sans effet sur l'oxydation de deux hydrocarbures très différents sur le plan de l'oxydabilité. La neutralisation par le potassium semble avoir un effet mineur uniquement sur un n-alcane et semble pouvoir être relié au mécanisme d'oxydation des composés de la même famille qui fait intervenir la formation intermédiaire d'une oléfine dont l'isomérisation par le biais de l'acidité du support serait inhibée en présence de potassium

- [1] D. Guillaume, Thèse, Paris VI, (1997).
- [2] F. Bléjean, DEA, Paris VI, (1991).

CHAPITRE V

DISCUSSION GENERALE

I. Introduction :

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail amènent à se poser diverses questions concernant la représentativité des résultats en fonction des conditions de test. Ainsi, dans un premier temps on montrera que la température de light-off est un paramètre qui doit être manié avec précaution mais que dans les conditions dans lesquelles nous avons travaillé on peut valider les résultats obtenus par son utilisation. Dans un second temps nous montrerons que dans le cas d'une famille d'hydrocarbures telles que les alcanes, une assez bonne corrélation peut être effectuée entre la structure chimique des alcanes et la valeur de leur T_{10} .

II. Utilisation de la température de *light-off* :

II.1 Position du problème :

L'étude de la réactivité des hydrocarbures lourds a fait l'objet d'un nombre important de tests dont l'essentiel a été rapporté dans le chapitre I. Une grande partie de l'interprétation des résultats obtenus repose sur l'utilisation d'un seul critère de comparaison qui est la température de light-off, déterminée à partir des courbes de conversion des hydrocarbures en produits d'oxydation totale. L'utilisation de la T_{10} en tant que critère unique de comparaison a déjà fait l'objet de travaux récents [1, 2]. Cette température, correspondant à une conversion de 50%, nous place donc dans un domaine assez éloigné de celui des très faibles conversions traditionnellement utilisé par l'homme de l'art en cinétique hétérogène.

En effet, l'expression empirique d'Arrhénius est très souvent adoptée pour représenter l'influence de la température sur la constante de vitesse, qui est une caractéristique importante de la réaction chimique :

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

La signification de cette équation est que la constante de vitesse croît exponentiellement avec la température et qu'elle est fonction de l'énergie d'activation E_a de la réaction et d'un coefficient k_0 appelé facteur de fréquence, dont la signification, complexe, fait appel à la théorie des collisions [3]. On préfère en général linéariser cette équation sous une forme logarithmique, le logarithme de la constante de vitesse devenant ainsi proportionnel à l'inverse de la température. C'est ainsi que l'on détermine souvent l'énergie d'activation (pente de la droite) et la valeur du facteur de fréquence (ordonnée à l'origine) sans qu'il soit nécessaire de connaître précisément la cinétique de réaction (ordre, constante de vitesse). Néanmoins l'utilisation de ce type de linéarisation suppose que l'on soit en régime permanent (concentrations en entrée et sortie de réacteur constantes, conversion faible de l'ordre de quelques %), que le réacteur soit isotherme et les gaz incompressibles. Elle constitue cependant un moyen d'investigation assez simple pour déceler la complexité d'une réaction comme l'oxydation totale des hydrocarbures. Ainsi Schweich [4], à l'aide de simulations numériques, a montré que les courbes de conversion de type « light-off » ressemblent davantage au cas d'un réacteur adiabatique qu'au cas isotherme, ce qui signifie **que les pertes de chaleur du réacteur n'affectent pas l'allure des courbes** et donc les paramètres cinétiques de la réaction. Selon ses travaux, la non-prise en compte des limitations de transferts de chaleur et de masse n'entraîne pas de décalage important entre courbes théoriques et expérimentales. Schweich recommande également d'être vigilant sur l'utilisation de la température, les courbes de type light-off étant généralement tracées à partir de la température d'entrée des gaz, dans le cas d'une oxydation sur monolithe. C'est ce que nous avons appliqué comme règle dans les tests du chapitre III. En revanche dans nos autres tests d'oxydation (chapitre I), la température est mesurée à l'aide d'un puits thermométrique dans le cœur même du lit catalytique, la courbe de conversion tient donc compte de l'exothermie de la réaction. Enfin Schweich évoque encore de nombreux points délicats comme l'inhibition due à certains produits ou réactifs (ce qui a une incidence sur les signes des ordres cinétiques dans les expressions de vitesse), tels que l'inhibition de l'oxydation de CO ou d'autres hydrocarbures par la présence d'acétylène [5].

Dans le cas des mélanges complexes il relève que les courbes de light-off sont difficilement interprétables comme avec le système {CO/HC/O₂}. En effet, l'oxydation des hydrocarbures, si ils sont moins fortement adsorbés que CO, n'intervient que lorsque toutes les molécules de CO ont été converties. Par ailleurs, la combustion de CO génère une exothermie de la phase gazeuse et solide qui entraîne alors une T_{10} des hydrocarbures plus basse qu'en mélange simple avec l'oxygène.

Dans l'exploitation des données des tests catalytiques, nous avons donné une grande importance à la T_{10} . L'utilisation de ce paramètre comme on l'a vu doit se faire avec précaution. L'allure typique de la courbe de light-off provient d'un effet de rétroaction de la température sur la conversion relié à l'exothermie et à l'emballement des réactions d'oxydation. Il est particulièrement délicat de faire la part des choses entre l'avancement de la réaction qui entraîne l'augmentation de température et la cinétique d'oxydation qui est contrôlée par la température.

Afin de valider les résultats que nous avons obtenus il nous paraît opportun de vérifier avec quelques hydrocarbures l'influence de la cinétique et en particulier de l'ordre réactionnel en hydrocarbure sur l'allure de la courbe de conversion.

II.2. Influence de l'ordre réactionnel sur la courbe de conversion :

L'expression générale d'une loi de vitesse est de la forme :

$$r' = (\text{facteur cinétique}) * (\text{force motrice}) / (\text{terme d'adsorption})$$

Dans le cas d'une loi de vitesse résultant d'un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood pour une réaction catalytique simple de type $A + B = R + S$ limitée par la réaction de surface, de constante d'équilibre K , la construction de la loi de vitesse donne une équation générale de type

$$r' = (k_{RS}K_AK_B) * [(C_A C_B - C_R C_S)/K] / (1 + K_A C_A + K_B C_B + K_R C_R + K_S C_S)^2 \quad (1)$$

k_i désignant les constantes de vitesse, C_i la concentration des produits et réactifs.

Le traitement de ce type d'équation est très lourd et à l'usage un certain nombre d'hypothèses simplificatrices sont utilisées. La complexité du problème peut être réduite en se plaçant dans des cas simples [6-7]. Les propriétés élémentaires d'une loi de vitesse telle que celle de la relation (1) sont telles qu'il n'y a pas d'ordre strict. Cette loi présente une saturation lorsque la concentration des molécules réactives augmente : ceci résulte du nombre limité de sites réactionnels qui finissent par être saturés à haute concentration par les substances qui ont une forte affinité pour l'interface fluide-solide.

Bien qu'il n'y ait pas d'ordre strict, **la plupart des lois conduisent à un comportement semblable à celui que l'on obtiendrait avec un ordre apparent intermédiaire entre 0 et 1.**

Ainsi dans le cas par exemple d'une réaction irréversible (K infini) limitée par la réaction de surface en présence d'un large excès de A ($K_A C_A \gg 1$ et $K_R C_R$), l'équation (1) devient :

$$r' = k_{RS} \quad (2)$$

Si, au contraire on se situe dans un milieu réactif très dilué (fluide inerte non adsorbable) alors $K_A C_A$ et $K_R C_R \ll 1$ et (1) devient

$$r' = k_{RS} K_A C_A \quad (3)$$

La relation (2) énonce simplement que la réaction est d'ordre apparent 0, tandis que (3) énonce que la réaction est d'ordre 1. Dans certains cas, on peut avoir un ordre négatif, ce qui pour une réaction irréversible telle que l'oxydation d'un composé inhibiteur (adsorption prépondérante du réactif A par exemple), le terme $K_A C_A$ devient prépondérant au dénominateur. La loi de vitesse devient alors :

$$r' = k_{RS} / K_A C_A \quad (4)$$

Ce dernier cas illustre un aspect important qui est que la vitesse de réaction peut décroître et tendre vers 0 lorsque la concentration en l'un des réactifs augmente considérablement (effet d'inhibition dû à l'adsorption qui limite le nombre de sites supplémentaires nécessaires à la réaction de surface). Comme la vitesse tend également vers 0 lorsque la concentration en réactif s'annule, il résulte que r' passe par un maximum en fonction de C_A , toutes choses étant égales par ailleurs. Ainsi, dans le cas d'une molécule réfractaire à l'oxydation telle que le naphtalène, la vitesse d'oxydation est diminuée mais comme la concentration en naphtalène que nous avons utilisée est faible (150 ppmV soit 1500ppm éq. C), on se situe donc dans un cas intermédiaire des cas extrêmes décrits précédemment.

Par ailleurs, la littérature fait floraison de lois empiriques avec ordre réactionnel fractionnaire tirées des formes limites des lois cinétiques. Ainsi on peut signaler que la loi de vitesse :

$$r' = k * KC / (1 + KC) \quad (5)$$

est assez bien représentée [8] par une loi de type :

$$r' = k' C^n \quad (6)$$

avec $0 < n < 1$ et pour autant que le domaine de variation de concentration ne soit pas trop important.

Les relations les plus simples entre le taux de conversion τ et les constantes k , k' et K sont obtenues lorsque τ reste faible [6]. Pour une cinétique d'ordre n quelconque dans un réacteur à flux continu sous une pression partielle p_0 de réactif on a :

$$\tau = k p_0^{(n-1)} \delta \quad (7)$$

avec δ temps de passage pour traverser le lit de catalyseur (équivalent à l'inverse du débit spécifique massique horaire passant sur le catalyseur par unité de temps et de masse de catalyseur). Cette expression illustre l'influence des paramètres cinétiques sur le taux de conversion.

Dans le cadre de ce travail, on a représenté l'évolution de τ en fonction de la température (courbes conversion-température) ce qui a permis de déterminer la T_{10} ($\tau = 0.5$) de nombreux hydrocarbures. Néanmoins l'absence de la connaissance de l'ordre cinétique n de chaque hydrocarbure peut créer un biais dans la détermination de ce paramètre en particulier aux conversions élevées correspondant au domaine *du light-off*.

Il est donc intéressant d'examiner dans le cas de quelques hydrocarbures testés dans le chapitre I quelle peut être l'influence de n aux taux de conversion élevés. Un ordre 0 en hydrocarbure n'induisant pas de correction cinétique, on pourra considérer que les courbes de conversion obtenues dans le chapitre I correspondent à ce cas. Dans le cas limite où l'ordre est 1, Duprez [6] rappelle qu'il suffit de remplacer τ dans l'équation (7) par $\tau^* = \ln(1/(1-\tau))$. A titre indicatif, dans le cas général ($n \neq 1$), il faut remplacer τ par $\tau^* = (1/(n-1)) * [(1-\tau)^{1-n} - 1]$. On ne considèrera dans la suite que les cas où n est compris entre 0 et 1.

La figure 1 représente pour quatre hydrocarbures, de domaines de conversion différents, le calcul de τ ($n=0$) et τ^* ($n=1$) en fonction de la température. Le cas $n = 0$ correspondant au calcul de la conversion telle qu'il a été effectué dans tout ce travail de thèse.

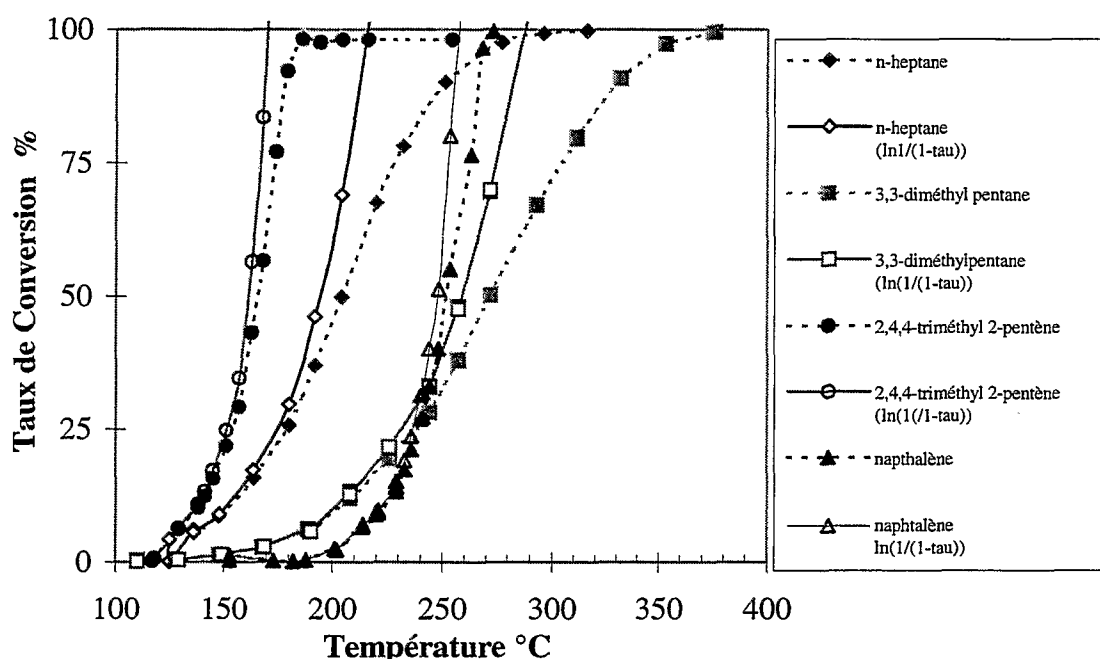


Figure 1 : Influence des paramètres cinétiques sur le taux de conversion pour différents hydrocarbures

Les résultats de la figure 1, montrent qu'au voisinage de la Tlo, les courbes sont très proches quels que soient les hydrocarbures considérés. L'écart maximal entre la Tlo déterminée à l'aide de τ ou de τ^* est de l'ordre de 12°C pour un hydrocarbure très réfractaire à la conversion tel que le 3,3-diméthylpentane.

Ces résultats montrent qu'en l'absence de données sur l'ordre cinétique des hydrocarbures que nous avons étudiés, l'influence de cet ordre sur la détermination de la température de light-off est faible, en l'absence de limitations diffusionnelles.

III. Approche corrélative et prédictive du comportement des alcanes :

Les résultats obtenus lors de l'étude de réactivité des hydrocarbures (Partie B, chapitre I) a montré que dans une même classe d'hydrocarbure (alcane, alcène, monoaromatique, etc..) des réactivités très différentes pouvaient être observés pour un même nombre d'atomes de carbone, voire un nombre très voisin. Le comportement des alcanes en est une bonne illustration : les T_{10} obtenues, dans nos conditions de test, couvrent un domaine très large de 165°C (eicosane) à 322°C (tétraméthylbutane). Par ailleurs, il semble que la réactivité et le mécanisme d'oxydation des alcanes puissent être reliés à la rupture de la liaison C-H la plus fragile de la structure hydrocarbonée mais également au taux de ramification de l'hydrocarbure. Par ailleurs, il a également été montré que l'augmentation de la longueur de chaîne semblait diminuer les effets de ramification de la structure.

A partir de nos résultats sur les alcanes, il nous a semblé intéressant de tenter de corréler la T_{10} expérimentale avec une T_{10} calculée à partir de la contribution des différents atomes de carbone présents dans la structure de façon analogue à ce qui est pratiqué dans la théorie des groupes appliquées au calcul de données thermodynamiques des substances pures.

Afin de distinguer l'influence de la longueur de chaîne de l'influence de la ramification, on va se focaliser dans une première approche uniquement sur les n-alcanes puis on généralisera aux alcanes ramifiés.

Cas des n-alcanes :

Les deux seuls types d'atomes de carbone présents dans cette structure sont les alcanes primaires (C_I) et secondaires (C_{II}). Nous avons observé dans le chapitre I que la T_{10} des alcanes linéaires décroît fortement jusqu'à environ 10 atomes de carbones puis beaucoup moins par la suite. La figure 2 reprend les résultats expérimentaux ainsi que les résultats modélisés.

On peut proposer une formule de calcul de la T_{10} du type :

$$T_{10} \text{ calculée} = f(\text{nombre atomes type } C_I \text{ et } C_{II})$$

Plus concrètement l'allure des points expérimentaux et leur évolution en fonction du nombre n d'atomes de carbone (pour n compris entre 6 et 20) nous a suggéré une équation de type :

$$T_{10} \text{ calculée} = 165 - k \cdot (n-20) / (C_{II} - C_I).$$

avec k une constante à définir et C_{II} et C_I respectivement les nombres d'atomes de carbone secondaires et primaires du n -alcane.

C_{II} et C_I interviennent au dénominateur afin de représenter la diminution de l'influence de longueur de chaîne pour n grand. Par ailleurs, le coefficient -1 devant C_I illustre le fait que les atomes de carbone primaire sont difficiles à déshydrogéner par rapport aux atomes de type C_{II} .

Une optimisation de k afin de réduire l'écart entre T_{10} calculée et T_{10} expérimentale à l'aide d'un tableur informatique donne $k = 9.6$.

On obtient donc la formule suivante

$$T_{10} \text{ calculée} = 165 - 9.6 \cdot (n-20) / (C_{II} - C_I).$$

Comme $n = C_{II} + C_I$ et $C_I = 2$ pour un n -alcane, cette équation peut encore se simplifier en

$$T_{10} \text{ calculée (n-alcane)} = 165 - 9.6 \cdot (1 - 16 / (n-4))$$

Le tracé de T_{10} en fonction de n est représenté dans la figure 2. On obtient quel que soit n , un écart entre la T_{10} expérimentale et calculée inférieur à 10°C ce qui en admettant une précision sur la T_{10} expérimentale de $\pm 5^\circ\text{C}$ semble être une très bonne corrélation.

Cette fonction n'est valable que pour le domaine à partir de laquelle elle a été obtenue, c.-à-d. pour n compris entre 6 et 20. Pour $n = 40$ elle donnerait $T_{10} \text{ calculée} = 160^\circ\text{C}$ ce qui semble assez réaliste.

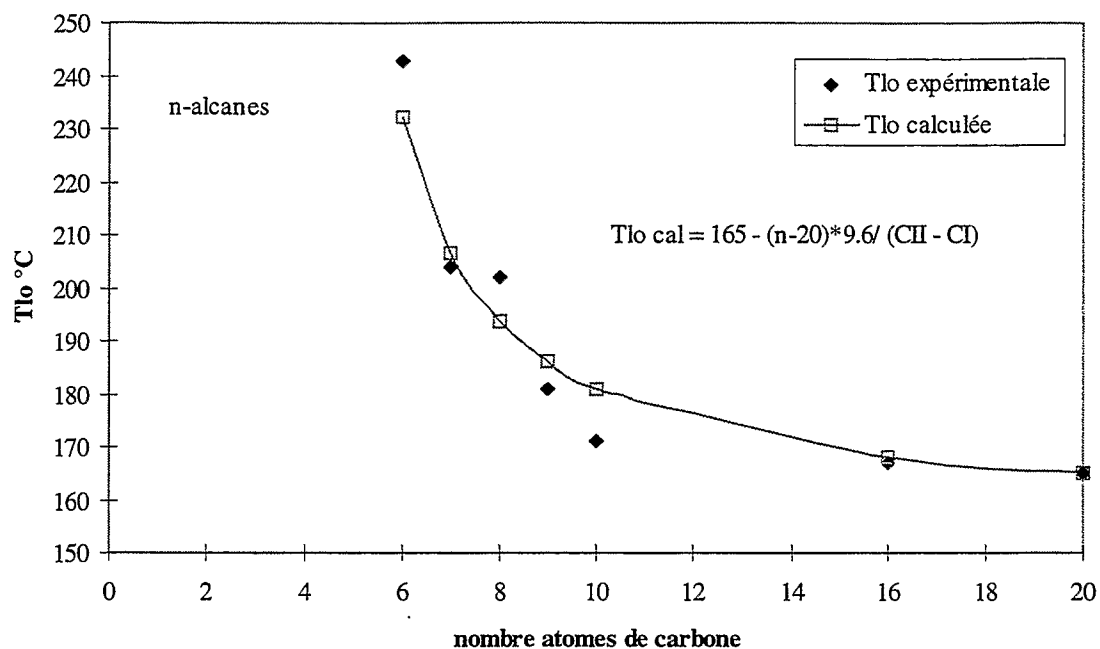


Figure 2 : Corrélation T_{lo} calculée et expérimentale pour l'oxydation des n-alkanes (1%Pt/alumine, $VVH=200000h^{-1}$, $HC=1500\text{ ppmC}$).

Cas des alcanes ramifiés :

Par rapport aux n-alkanes, ces composés possèdent en plus des atomes de carbone primaires et secondaires, des atomes de carbone tertiaires (C_{III}) et quaternaires (C_{IV}). On a montré dans le chapitre I que la présence de ramification augmente sensiblement la T_{lo} par rapport au n-alcane correspondant de même nombre d'atomes de carbone. Cet effet diminue lorsque la longueur de chaîne augmente.

Ceci nous a permis de suggérer une relation entre la T_{lo} et la structure chimique des alcanes du type :

$$T_{lo\text{ calc}} = T_{lo\text{ (n-alcane correspondant)}} + a \cdot C_I + b \cdot C_{II} + c \cdot C_{III} + d \cdot C_{IV}$$

avec a,b,c et d des constantes à déterminer.

Tableau 1 : Corrélation température de light-off calculée et expérimentale en fonction de la structure chimique des alcanes de 6 à 20 atomes de carbone :

| | C I | C II | C III | C IV | nombre C | T _{lo} exp °C | T _{lo} calc | [T _{lo} exp - T _{lo} cal]* |
|---------------------------------|-----|------|-------|------|----------|------------------------|----------------------|--|
| n-hexane | 2 | 4 | 0 | 0 | 6 | 243 | 232 | 11 |
| n-heptane | 2 | 5 | 0 | 0 | 7 | 204 | 207 | 3 |
| n-octane | 2 | 6 | 0 | 0 | 8 | 202 | 194 | 8 |
| n-nonane | 2 | 7 | 0 | 0 | 9 | 181 | 186 | 5 |
| n-décane | 2 | 8 | 0 | 0 | 10 | 171 | 181 | 10 |
| n-hexadécane | 2 | 14 | 0 | 0 | 16 | 167 | 168 | 1 |
| eicosane | 2 | 18 | 0 | 0 | 20 | 165 | 165 | 0 |
| 2,3-diméthylbutane | 4 | 0 | 2 | 0 | 6 | 260 | 241 | 19 |
| 2,2-diméthylbutane | 4 | 1 | 0 | 1 | 6 | 312 | 298 | 14 |
| 3-méthylpentane | 3 | 2 | 1 | 0 | 6 | 254 | 236 | 18 |
| 3,3-diméthylpentane | 4 | 2 | 0 | 1 | 7 | 272 | 271 | 1 |
| 2,2,3-triméthylbutane | 5 | 0 | 1 | 1 | 7 | 262 | 275 | 13 |
| 2,2,3,3-tétraméthylbutane | 6 | 0 | 0 | 2 | 8 | 322 | 322 | 0 |
| 2,2-diméthylhexane | 4 | 3 | 0 | 1 | 8 | 245 | 229 | 16 |
| 2,2,4-triméthylpentane | 5 | 1 | 1 | 1 | 8 | 250 | 233 | 17 |
| 2,3,4-triméthylpentane | 5 | 0 | 3 | 0 | 8 | 197 | 204 | 7 |
| 2-méthylheptane | 3 | 4 | 1 | 0 | 8 | 195 | 195 | 0 |
| 2,2,5-triméthylhexane | 5 | 2 | 1 | 1 | 9 | 211 | 215 | 4 |
| 2,2,4,4,6,8,8-heptaméthylnonane | 9 | 3 | 1 | 3 | 16 | 192 | 209 | 17 |

* : en valeur absolue

Un raisonnement basé sur la réactivité relative des liaisons de type C_I-H, C_{II}-H et C_{III}-H et C_{IV}-C nous permet de penser que les coefficients a et d sont positifs (liaisons « dures » à rompre) et b et c négatifs (liaisons « faciles » à rompre).

Par ailleurs, la réactivité des liaisons C_{II}-H et C_{III}-H sera considéré comme équivalente en première approximation (ce qui signifie que l'on considère b = c). De plus, les T_{lo} assez faibles du 2,2,5 triméthylhexane et du 2,2,4,4,6,8,8 heptaméthylnonane, semblent indiquer que la présence d'atomes de carbone quaternaire soit moins pénalisante (en terme de T_{lo}) sur une chaîne longue que sur une chaîne courte, nous avons donc postulé que le coefficient d n'est pas une constante pour l'ensemble des alcanes mais qu'il dépend aussi de n.

Ces considérations nous ont amené à proposer, après optimisation des paramètres à l'aide d'un solveur, une formule de T_{lo} calculée pour un alcane ramifié telle que :

$$T_{10} \text{ calc} = T_{10} \text{ (n-alcane correspondant)} + 2.9 * C_I - 1.5 * (C_{II} + C_{III}) + 55.5 * C_{IV} / (n - C_{IV} - 5^*)$$

* : dans le cas du 2,2 diméthylbutane le dénominateur est remplacé par (n- C_{IV} -4)

Les résultats sont présentés dans le tableau 1. On constate dans tous les cas une différence entre T₁₀ calculée et T₁₀ expérimentale inférieure à 20°C (un des critères de convergence du solveur) ce qui est une valeur acceptable. Néanmoins, la corrélation semble moins bonne avec les alcanes ramifiés à 6 atomes de carbone qu'avec les alcanes plus lourds.

Conclusions :

Ces résultats de modélisation n'avaient pas pour objectif de donner une parfaite corrélation entre les T₁₀ calculées et expérimentales. Ils illustrent cependant que l'oxydation des alcanes passe vraisemblablement par une première étape de rupture de liaison C-H et que selon la nature de la première liaison à se rompre, cette rupture est plus ou moins facile. Par ailleurs, l'influence du taux de ramification et de la longueur de chaîne semble montrer également que si l'**environnement direct** (taux de substitution) de l'atome de carbone concerné par la première rupture de liaison C-H) est important, le taux de substitution des atomes de carbone voisins (en position α ou β) semble également déterminant. Une étude mécanistique plus approfondie de l'oxydation des alcanes serait certainement nécessaire mais elle nécessiterait la connaissance du comportement d'un plus grand nombre d'alcanes longs fortement ramifiés afin de quantifier plus précisément l'influence de la substitution des atomes de carbone voisins.

Ce type d'approche a été abordé de façon exhaustive par Leclercq *et al.* [9-10] dans l'étude cinétique de l'hydrogénolyse des alcanes courts (C₄ à C₈) ramifiés. Leurs travaux montrent en particulier, que les liaisons situées en position α d'un atome de carbone tertiaire sont très facilement rompues et qu'au contraire, avec un atome de carbone quaternaire l'hydrogénolyse est plus facile en position α que dans la position β.

- [1] Bart J.M. , Thèse, Nancy I, (1992).
- [2] Amon-Mézière I., Thèse, Nancy I, (1996).
- [3] Frémaux B., «Eléments de Cinétique et Catalyse », eds. Lavoisier, Paris.
- [4] Schweich D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **96**, (1995), pp. 55-71.
- [5] Mabilon G., Durand D. and Courty P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **96**, (1995), p. 775.
- [6] Duprez D., *J. Phys. Chem.*, **80**(6), (1983), pp. 487-505.
- [7] Schweich D., Cours de génie des réacteurs, CPE, Lyon.
- [8] Germain J.E., *C.R. Acad. Sci.*, 263, (1966), p.27.
- [9] Leclercq G., Leclercq L. and Maurel R., *J. Catal.*, 44, (1976), pp. 68-75
- [10] Leclercq G., Leclercq L. and Maurel R., *J. Catal.*, 50, (1977), pp. 87-97

PARTIE C

**TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET
CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS**

| | |
|--|------------|
| <i>I. Introduction :</i> | 180 |
| <i>II. Préparation des catalyseurs Pt / Al₂O₃</i> | 180 |
| II.1. Nature des supports : | 180 |
| II.2. Imprégnation du platine : | 180 |
| II.3. Préparation de catalyseurs frittés ou dopés : | 181 |
| <i>III. Caractérisation des catalyseurs :</i> | 182 |
| III.1. Analyses élémentaires et texturales : | 182 |
| III.2. Détermination de la dispersion du platine : | 183 |
| III.3. Détermination de l'acidité des catalyseurs et supports par thermodésorption programmée d'ammoniac (TPD-NH₃) : | 186 |
| <i>IV. Procédures et montages de tests catalytiques :</i> | 190 |
| IV.1. Test standard d'oxydation sur poudre : | 190 |
| IV.1.A. Description du montage utilisé : | 190 |
| IV.1.B. Analyses chromatographiques : | 190 |
| IV.1.C Identification et quantification d'intermédiaires : | 192 |
| IV.2. Oxydation en température programmée sur mélange mécanique hydrocarbure - catalyseur : | 192 |
| IV.3. Oxydation sur monolithe de mélanges binaires d'hydrocarbures sur micro-unité de test catalytique : | 194 |
| IV.3.A. Préparation du catalyseur : | 194 |
| IV.3.B. Conditions opératoires : | 195 |

I. Introduction :

Ce chapitre va rappeler brièvement le mode de préparation des catalyseurs utilisés dans ce travail ainsi que les résultats de caractérisation fournis par les techniques d'analyse physico-chimiques habituelles en catalyse hétérogène (propriétés texturales, analyses élémentaires etc.). Puis on décrira les procédures et les montages de tests catalytiques qui ont été employés.

II. Préparation des catalyseurs Pt / Al₂O₃

II.1. Nature des supports :

Les catalyseurs utilisés dans les chapitres I, II et IV ont été préparés à partir du même support. Il s'agit d'une alumine γ (de référence SCM129XL) produite par la société Rhodia. Cette alumine a été utilisée par les laboratoires ayant participé au Groupement de recherche sur les pots catalytiques. Elle est caractérisée par un volume poreux total élevé de l'ordre de 1,18 g/cm³ (déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure [1]) et une surface spécifique moyenne pour une alumine γ de l'ordre 105 m²/g (mesurée par adsorption d'azote selon la méthode BET [2]). Elle se présente sous la forme de sphère de 2 à 4 mm de diamètre.

Dans ces mêmes chapitres, le catalyseur a été utilisé, broyé, en dilution dans une matrice d'alumine α de faible surface BET (de l'ordre de 10 m²/g) et de volume poreux 0.6 g/cm³. Cette alumine a été obtenue par frittage sous air à 1373 K pendant 5h [3].

Enfin, le support à base d'alumine (wash-coat) enduite à 116g/l sur monolithe de cordiélite utilisé dans les tests du chapitre III est constitué par un mélange d'alumine γ (de référence SCM 99xt) produite par la société Rhodia et de boehmite (de référence Disperal) produite par la société Condea. Ce mélange est calciné sous air pendant 2h à 550°C.

II.2. Imprégnation du platine :

La technique d'imprégnation retenue est celle mise au point dans les laboratoires de l'IFP. Elle consiste en une imprégnation du métal sur le support par capillarité avec interaction par échange anionique. Le précurseur retenu est l'acide hexachloroplatinique (H₂PtCl₆). Pour obtenir une répartition homogène en platine, l'alumine est préalablement calcinée sous air à 773 K pendant 2h, puis chlorée, après refroidissement, par imprégnation à sec par une solution d'acide chlorhydrique à 2%. Cette préchloration est rendue nécessaire pour limiter l'interaction de

type acide/base des ions PtCl_6^{2-} avec les ions hydroxyles et permettre une meilleure répartition micro et macroscopique du platine dans le grain.

Après chloration, l'alumine est séchée une nuit à l'étuve (150°C). L'imprégnation par l'acide chloroplatinique est suivie par un séchage lent à l'évaporateur rotatif sous vide à 100°C pendant 1h30 puis à l'étuve pendant une nuit à 150°C .

Le catalyseur subit ensuite une réduction sous hydrogène pur à 450°C pendant deux heures puis refroidissement sous H_2 jusqu'à l'ambiante.

Enfin le catalyseur final est obtenu après déchloration dans une solution ammoniacale à 0.1 mol/l puis rinçage à l'eau jusque pH neutre et séchage à l'étuve pendant une nuit à 150°C et calcination sous air à 500°C pendant 2h.

Le catalyseur monolithique utilisé dans le chapitre III est préparé par imprégnation à sec par une solution de diamminodinitroplatine. Il est séché une nuit à 150°C puis réduit sous hydrogène pur dans les mêmes conditions que les catalyseurs en bille et enfin calciné sous air à 500°C pendant 2h.

II.3. Préparation de catalyseurs frittés ou dopés :

Le catalyseur dopé au chlore utilisé dans le chapitre IV est obtenu par le même mode opératoire que décrit en II.2. Il n'a simplement pas subi l'étape de déchloration. Le catalyseur dopé au potassium est obtenu par imprégnation à sec du catalyseur Pt/ alumine déchloré par une solution de carbonate de potassium suivi d'un séchage une nuit à 150°C et d'une calcination sous air à 500°C .

Les catalyseurs 1% Pt / alumine à dispersion variable ont été préparés par calcination sous air (20 l/g/h, montée en température $10^\circ\text{C}/\text{min}$) du même catalyseur de départ à des températures variables et à des durées variables (voir tableau 1).

Tableau 1 : conditions de frittage des catalyseurs 1%Pt / alumine

| <i>Catalyseur 1%Pt / alumine</i> | <i>Conditions de calcination</i> |
|--|-------------------------------------|
| <i>Dispersion (%) titrage $\text{H}_2\text{-O}_2$</i> | <i>Température, Durée de palier</i> |
| 80 | 500°C , 2h |
| 48 | 580°C , 2h |
| 22 | 585°C , 2h30 |
| 17 | 590°C , 3h |
| 11 | 640°C , 2h |
| 1,7 | 900°C , 3h30 |
| 1 | 960°C , 4h30 |

III. Caractérisation des catalyseurs :

III.1. Analyses élémentaires et texturales :

Les principales caractéristiques des catalyseurs et des supports qui ont été utilisés dans les tests sont regroupées dans le tableau 2. Les analyses en platine et impuretés sont obtenues par fluorescence X sauf pour le sodium, analysé par absorption atomique, en raison du manque de sensibilité de l'appareil de fluorescence X pour les éléments légers.

Tableau 2 : caractérisations élémentaires et texturales des catalyseurs et supports utilisés :

| Catalyseur | Teneur en Pt (% poids/alumine) | Dopes et impuretés (ppm poids) | Volume poreux par intrusion de Hg (g/cm ³) | Surface spécifique BET (m ² /g) |
|---------------------------------|-----------------------------------|--|---|---|
| alumine α de dilution | - | Cl <30, K 70, Ca 700, Fe 150, Na 400, Si 500 | 0.6 | 10 |
| 1% Pt / alumine | 0.99 | Cl 40, K 110, Ca 590, Fe 260, Na 500, Si 300 | 1.18 | 108 (80 après frittage sous air sec à 900 °C) |
| 1% Pt / alumine chlorée | 0.99 | Cl 7000 | non analysé | 106 |
| 1% Pt/ alumine neutralisée K | 0.99 | Cl 170, K 5900 | non analysé | 104 |
| 1%Pt / monolithe cordiérite | 1.02 | non analysé | non analysé | 97 |

La bonne répartition des éléments imprégnés dans le grain élémentaire de catalyseur (sphère de 2 à 4 mm) a été vérifiée par microsonde électronique.

L'alumine de dilution et le catalyseur ont été broyés à une granulométrie identique de 125 à 250 μ m (tamisage) pour les tests afin de s'affranchir de toute limitation diffusionnelle intragranulaire.

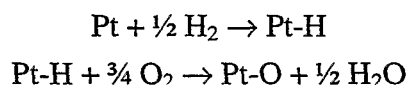
III.2. Détermination de la dispersion du platine :

La détermination de l'accessibilité métallique (dispersion) des catalyseurs Pt /alumine a été effectuée par titrage H_2/O_2 . Cette méthode, dynamique, repose sur l'adsorption, à température ambiante, de pulses d'oxygène de volumes précisément connus par le platine préalablement réduit par l'hydrogène à 450°C - 2h. Le mode opératoire est le suivant :

- dans une cellule en quartz on introduit environ 1 à 2 g de catalyseur, que l'on réduit sous courant d'hydrogène, après purge de l'air, à 450°C pendant 2h après une montée en température de 10°C/min.

- en fin de palier, la cellule en quartz est retirée du four de réduction et l'on continue le balayage d'hydrogène jusqu'à la température ambiante, ce qui prend une trentaine de minutes.

- on injecte ensuite des pulses de volume connu d'oxygène jusqu'à saturation par le catalyseur. L'oxygène n'ayant pas été chimisorbé est analysé par un détecteur catharométrique dont on a vérifié la stabilité de la réponse. L'intégration des pics d'oxygène correspondants aux pulses permet d'accéder à la quantité très précise d'oxygène n'ayant pas réagi avec le platine ce qui permet, à partir du nombre de pulses effectués, de connaître très précisément la quantité d'oxygène qui s'est chimisorbé. En effet, ce volume est déduit des réactions chimiques et stoechiométriques suivantes :



Le volume d'oxygène chimisorbé s'exprime par la formule suivante :

$$V_{O_2} = \frac{n \cdot S_0 - \sum_{i=1}^{i=n} S_i}{S_0} \cdot \frac{V_b}{m}$$

avec - n nombre total de pulses d'oxygène

- V_{O_2} le volume total d'oxygène chimisorbé (cm^3/g)

- S_0 la surface d'un pic d'oxygène à saturation

- S_i la surface du $i^{ème}$ pic

- V_b le volume de la boucle d'injection c.-à-d. La quantité d'oxygène injecté à chaque pulse (cm^3)

- m la masse de catalyseur (g).

A partir du volume total d'oxygène chimisorbé, on accède facilement à l'accessibilité du platine ou dispersion -D- qui désigne alors le rapport entre le nombre d'atomes de platine de surface (donc accessibles) et le nombre total d'atomes de platine, par la formule :

$$D = \frac{V_{O_2} \cdot M_{Pt}}{V_m \cdot \alpha \cdot T_{Pt}}$$

- avec
- M_{Pt} masse molaire du platine (195,09 g/mol)
 - T_{Pt} fraction pondérale de Pt sur le catalyseur (égale à environ 1% dans notre étude)
 - α le coefficient stoechiométrique de la réaction $Pt-H + O_2 (= \frac{3}{4})$
 - V_m le volume molaire à 20°C (= 24000 cm³).

Une caractérisation de la taille moyenne de particules après frittage peut être obtenue par analyse par microscopie électronique à transmission conventionnelle -METC- (histogrammes de répartition par taille), soit encore par diffraction des rayons X avec cependant une nettement moins bonne précision pour cette dernière technique.

La détermination d'histogrammes de répartition en taille s'effectue en comptant sur les clichés photographiques le nombre le plus élevé de particules. Dans la pratique, une bonne statistique de comptage est obtenue à partir d'environ 200 particules. Pour des échantillons très dispersés (taille de l'ordre de 8 à 20 Å), un nombre aussi élevé de particules nécessite assez peu de clichés. Au contraire pour des échantillons très frittés, le nombre de particules par cliché étant réduit, le comptage s'effectue seulement sur une cinquantaine de particules voire beaucoup moins.

La figure 2 et le tableau 3 illustrent les résultats obtenus par microscopie électronique sur quatre échantillons de dispersions différentes.

Tableau 3 : Caractérisation de la taille des cristallites de platine par microscopie électronique à transmission conventionnelle

| Catalyseur 1%Pt/alumine Dispersion (%) | Taille moyenne de cristallites diffraction RX (Å) | Tailles de cristallites min et max microscopie (Å) | Taille moyenne de cristallites microscopie (Å) | Nombre de particules comptées pour établissement histogramme |
|--|--|--|---|--|
| 80 | non mesurable | < 8 (*) - 16 | 9-10 | 184 |
| 48 | non mesurable | < 8 (*) - 170 | 9-10 | 211 |
| 22 | 140 ± 15 | 70 - 290 | 130 | 207 |
| 1,7 | 400 ± 50 | 90 - 970 | 350 | 47 |

(*) limite de résolution du microscope est environ 8 Å

La taille moyenne de cristallites correspond à celle de la population la plus nombreuse (maximum de l'histogramme). On constate que les catalyseurs de dispersion 80 et 48% possèdent

des histogrammes très semblables, l'échantillon à 48% se différenciant en ce qu'il possède quelques particules de taille très supérieure à 20 Å (ne représentant cependant que quelques % du total des cristallites). La variation de dispersion peut s'expliquer par l'apparition de ces plus gros cristallites. L'échantillon à 22% de dispersion apparaît beaucoup plus fritté que le catalyseur initial (80% de dispersion), sa taille de cristallite moyenne étant de l'ordre de 130 Å. L'effet du frittage se traduit par un étalement important en taille. Enfin, l'échantillon à 1,7% de dispersion ne possède plus que quelques gros cristallites dont la taille évolue entre environ 100 et 1000 Å. L'étalement en taille devient particulièrement important si bien qu'il est difficile de considérer une taille moyenne réellement représentative.

Une caractérisation par diffraction X de ces catalyseurs (figure 1) met en évidence une légère variation de la morphologie du support pour des dispersions inférieures à 11%. On observe, en effet, l'apparition d'un léger épaulement de la raie de diffraction de l'alumine située à $2\theta = 36$ deg., caractéristique de l'apparition de la forme monoclinique θ . Pour les dispersions les plus faibles de 1,7% et surtout 1%, l'évolution vers la forme θ devient nette. Parallèlement à la diminution de la dispersion on voit aussi apparaître de plus en plus nettement les raies de diffraction caractéristiques du platine (en particulier la raie située à $2\theta = 98$ deg.).

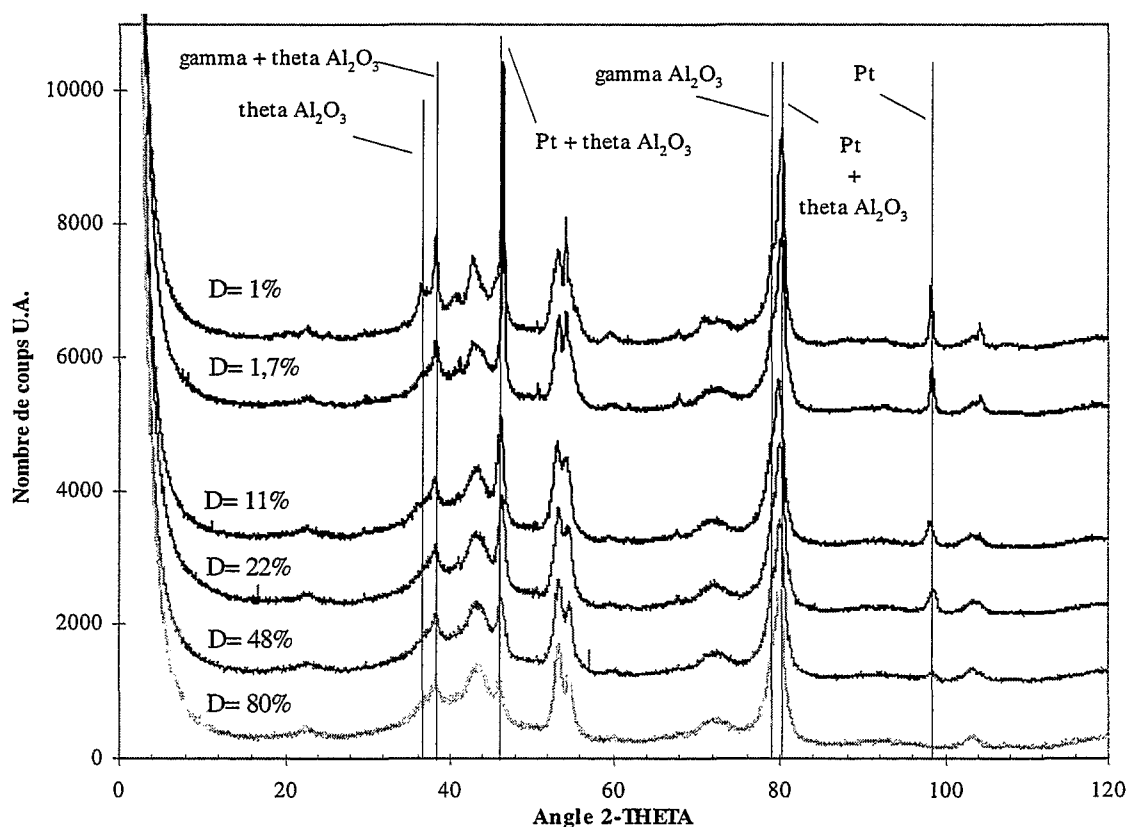


Figure 1: Diffractogramme X des catalyseurs 1%Pt/alumine frittés

L'ensemble de ces résultats est cohérent avec les résultats de Duneau [3] qui a étudié le frittage du platine en conditions oxydantes à 570°C à des durées variables, il observe également un étalement de la répartition en taille des cristallites avec la baisse de dispersion.

Les catalyseurs à teneurs variables en platine 0.1, 0.24 et 0.55 possèdent tous une dispersion comprise entre 98 et 100% déterminée par titrage H_2/O_2 . *On supposera donc dans la suite que le platine est parfaitement accessible pour les catalyseurs les moins chargés en phase active.*

Enfin, les catalyseurs 1%Pt/alumine chlorés ($D = 81\%$) ou neutralisés par le potassium ($D = 78\%$) ont une dispersion identique au catalyseur de référence ni dopé ni neutralisé ($D = 80\%$) puisque ces écarts correspondent à la répétabilité de la méthode de titrage. *On pourra donc considérer que l'accessibilité du platine n'est pas modifiée par la présence de chlore ou de potassium.*

III.3. Détermination de l'acidité des catalyseurs et supports par thermodésorption programmée d'ammoniac (TPD-NH₃) :

La thermodésorption programmée d'ammoniac est une méthode très couramment utilisée pour caractériser l'acidité des solides. La simplicité de sa mise en oeuvre en est la raison principale. Elle permet, en théorie, d'accéder au nombre, à la force et à la distribution en force des sites acides sans toutefois différencier les acides de Brönsted et de Lewis [4].

Elle repose sur l'hypothèse selon laquelle, à l'équilibre thermodynamique, la température qui correspond à la désorption de l'ammoniac dépend essentiellement de la force du site acide sur lequel elle s'est adsorbée (plus le site acide est faible, plus la température de désorption est élevée). Le spectre de thermo-désorption est la représentation de la quantité de gaz désorbé en fonction de la température. La surface du pic correspond au volume total de gaz désorbé et donne accès au nombre de sites acides. La température à laquelle se désorbe l'ammoniac rend compte de la force des sites acides. La distribution des pics de thermodésorption est caractéristique de la distribution en force des sites acides.

L'avantage de l'ammoniac en tant que molécule sonde est qu'il s'agit d'une base forte de très faible encombrement stérique lui permettant en principe de doser l'intégralité des sites acides d'une alumine γ prétraitée entre 500 et 550°C [5]. Cependant, Knözinger et Ratsanamy estiment qu'en réalité seuls environ 10% des sites acides totaux de l'alumine sont effectivement suffisamment acides pour être véritablement révélés par NH_3 .

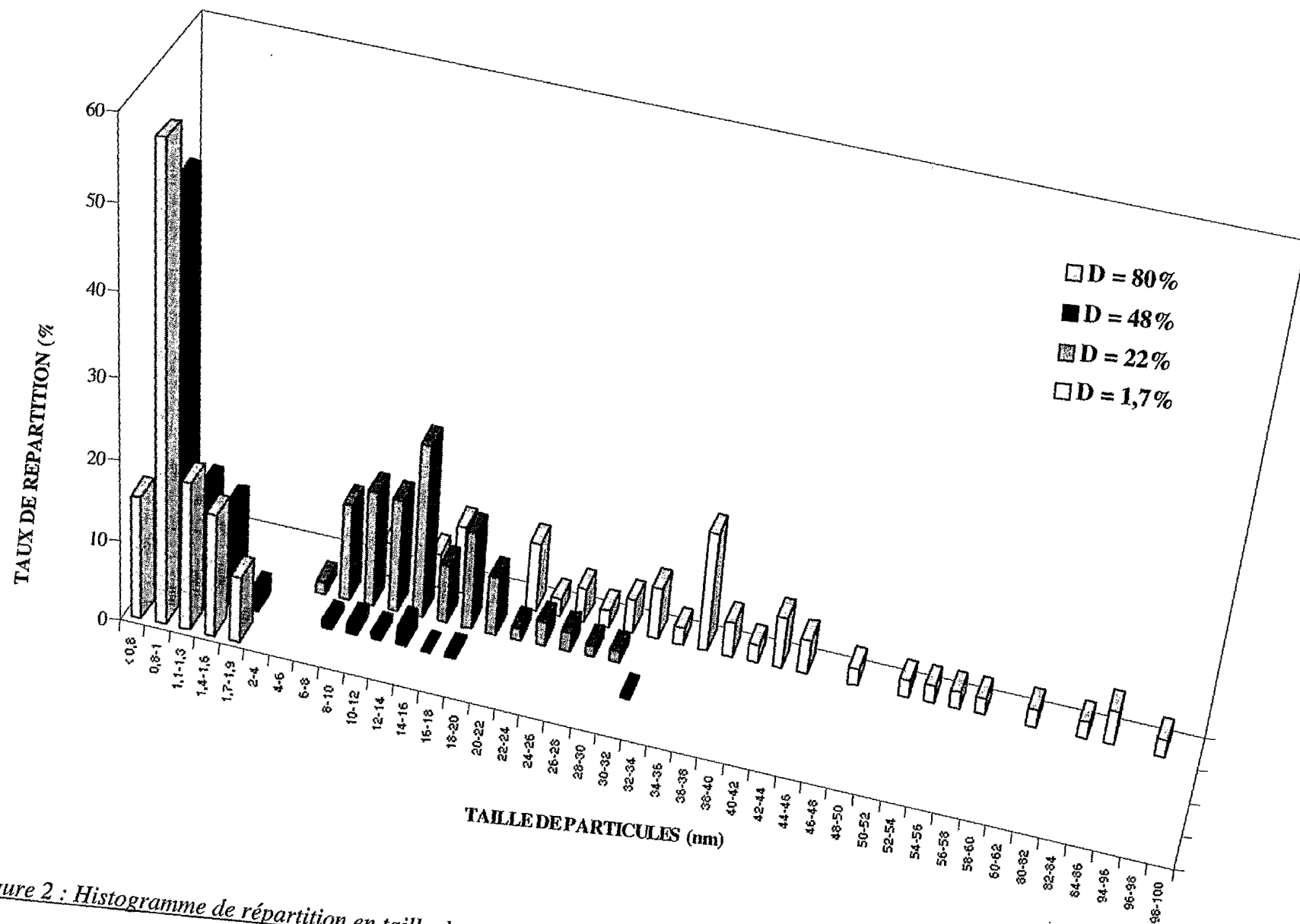


Figure 2 : Histogramme de répartition en taille de catalyseurs 1%Pt/alumine de dispersion variable après frittage sous air sec

Par ailleurs, Tsyganenko *et al.* [6] pensent qu'une partie de l'ammoniac consommé lors de l'adsorption s'adsorbe sur des sites non acides tels que des sites basiques ou des paires de sites acide-base de Lewis.

Ainsi la thermodésorption de l'ammoniac donnerait un nombre de sites acides d'adsorption excédentaire par rapport à la réalité.

Dans le cadre de notre étude, nous avons caractérisé l'acidité, par TPD d'ammoniac, des catalyseurs 1%Pt/alumine frittés ainsi que celle des catalyseurs chlorés et neutralisés par le potassium et des supports alumine γ (blanc) ou α de dilution. Les résultats bruts (volume d'ammoniac désorbé par unité de poids) sont regroupés dans le tableau 4. L'analyse du support alumine γ a été conduite sur un blanc qui a subi exactement les mêmes traitements d'imprégnation de calcination, réduction et neutralisation que le catalyseur de référence 1%Pt/alumine (sauf l'imprégnation de platine bien entendu).

Le prétraitement subi par les échantillons est le suivant :

- calcination sous hélium, 450°C, 2h
- saturation par NH_3 dans hélium à 50°C
- thermodésorption de 50 à 600°C (5°C/min)

Tableau 4 : Volume d'ammoniac chimisorbé de différents catalyseurs et supports

| <i>Catalyseur ou support</i> | <i>Volume NH_3 chimisorbé (ml/g)</i> |
|-------------------------------------|--|
| Alumine α dilution | 0,025 |
| Support Alumine γ (blanc) | 3.49 |
| 1%Pt/alumine (D =80%) | 3.19 |
| 1%Pt/alumine (D =48%) | 3.45 |
| 1%Pt/alumine (D =22%) | 3.61 |
| 1%Pt/alumine (D =11%) | 3.69 |
| 1%Pt/alumine (D =1,7%) | 3.40 |
| 1%Pt/alumine chlorée (D =80%) | 4.85 |
| 1%Pt/alumine neutralisée K (D =80%) | 1.84 |

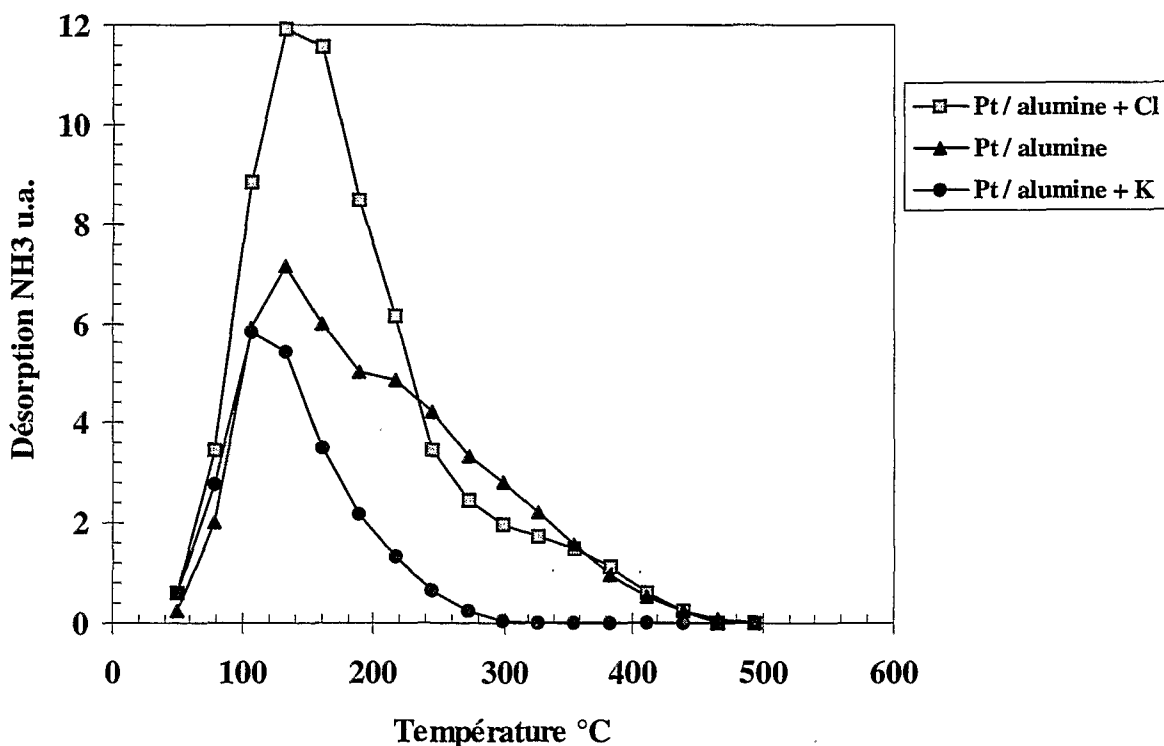
On observe que le volume d'ammoniac thermodésorbé varie faiblement entre le blanc et les catalyseurs 1%Pt/alumine frittés. Il a tendance à augmenter légèrement pour les catalyseurs frittés par rapport au blanc, ce qui laisse supposer que le traitement de frittage a permis de créer quelques sites acides supplémentaires. Le catalyseur très fritté (D=1,7%) présente un volume d'ammoniac thermodésorbé plus faible que celui des autres catalyseurs frittés vraisemblablement parce qu'il est obtenu par un frittage à plus haute température (900°C contre 580-640°C pour les autres catalyseurs frittés) qui modifie comme on l'a vu

précédemment de façon relativement importante la morphologie de l'alumine (transition $\gamma \rightarrow \theta$).

Concernant les catalyseurs dopés, on observe bien une modification sensible des volumes d'ammoniac thermodésorbé. L'effet est plus particulièrement sensible sur l'alumine chlorée (4.85 ml/g contre 3.49 pour le blanc et 3.19 pour 1%Pt/alumine). On vérifie cependant que l'alumine neutralisée au potassium thermodésorbe moins d'ammoniac que le blanc ou que le catalyseur 1%Pt/alumine (1.84 contre 3.49 pour le blanc et 3.19 pour 1%Pt/alumine).

Sur un plan qualitatif, l'allure des profils (figure 3) de thermodésorption indique que les catalyseurs présentent essentiellement des sites désorbant l'ammoniac à basse température (large pic centré sur 150°C) ce qui correspond à une acidité globale de ces catalyseurs assez faible. La neutralisation par le potassium supprime la totalité des sites acides désorbant l'ammoniac à 300°C ou plus mais ne modifie que faiblement les sites les plus faibles. Le dopage par le chlore augmente essentiellement le nombre de sites faibles (TPD < 200°C).

Figure 3 : Thermogramme de désorption d'ammoniac de catalyseurs 1%Pt/alumine :



IV. Procédures et montages de tests catalytiques :

IV.1. Test standard d'oxydation sur poudre :

IV.1.A. Description du montage utilisé :

Le principe de ce test (figure 4) repose sur l'oxydation catalytique en phase vapeur d'un hydrocarbure lourd par l'oxygène de l'air. Le catalyseur est placé dans un four dont on augmente la température manuellement par palier. Après chaque changement de température, on laisse environ 8 à 10 minutes au catalyseur pour retrouver un régime stabilisé. Le test consiste en l'oxydation en montée et/ou descente de température de l'hydrocarbure sur un catalyseur (dans le cas général 1%Pt/alumine) dilué dans une matrice d'alumine α dans un rapport volumique 1:40. Ce taux de dilution permet une élimination plus rapide des calories issues des réactions fortement exothermiques de combustion. La granulométrie des poudres de catalyseur et de support de dilution est de 125-250 μm , elle a été choisie de telle sorte qu'on évite tout risque de limitation diffusionnelle intragranulaire. Classiquement, on a travaillé avec 35 mg (environ 0,1 ml de poudre) de catalyseur 1%Pt/alumine dilué dans 2,7g d'alumine de dilution (environ 3,9 ml). Le mélange de poudre est placé sur un fritté dans un réacteur en quartz en forme de U muni d'un puits thermométrique.

La vaporisation de l'hydrocarbure est assurée par le passage d'un courant d'air dans l'hydrocarbure placé dans une enceinte (appelée vaporiseur dans la suite) thermostatée à 0,1 °C près. La pression partielle en hydrocarbure est ajustée à 1500 ppm équivalent méthane (1500 ppmC). A la sortie du vaporiseur, toutes les lignes de gaz sont maintenues en température au moyen de cordons chauffants jusqu'à l'entrée du four et l'évent. La température des cordons chauffants est toujours supérieure d'au moins 30°C à celle du bain thermostaté afin d'éviter toute recondensation d'hydrocarbure. Le débit d'air utilisé est de 20 l/h ce qui correspond une vitesse volumique horaire de 200000 h^{-1} . La température du vaporiseur a varié de -25°C à +120°C selon les hydrocarbures.

La pression partielle en hydrocarbure est déterminée par chromatographie en phase vapeur installée en ligne avec le vaporiseur et le four d'oxydation. L'injection d'hydrocarbure se fait au moyen d'une boucle d'injection automatique de 0,3 ml de volume installée dans une vanne de type 4 voies réglée en température et intégrée au chromatographe.

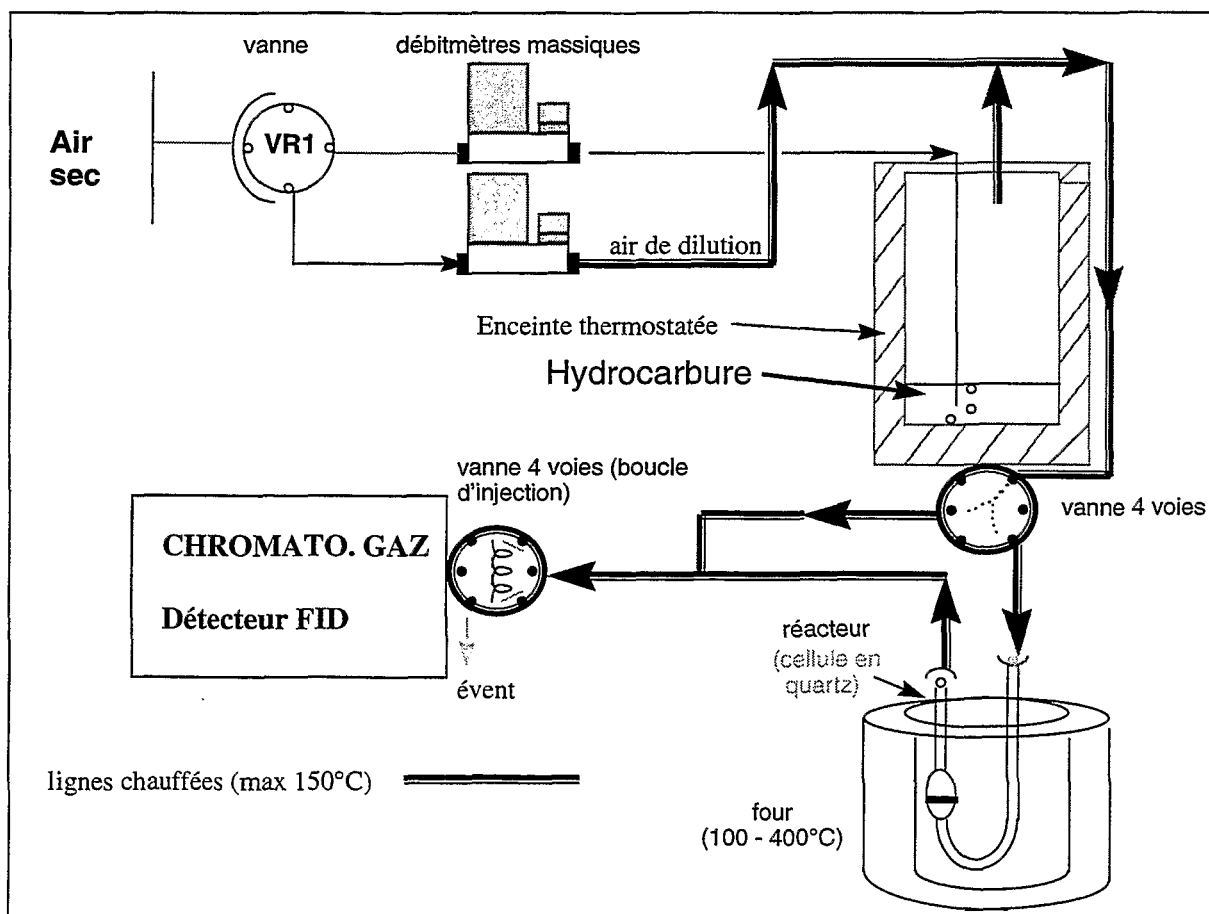
IV.1.B. Analyses chromatographiques :

Le chromatographe en phase gazeuse utilisé est de type Hewlett-Packard 5890A. Il est équipé d'une colonne capillaire apolaire de dimension 0,32mm * 25m (type CP-Sil 5CB de

Chrompack) avec injecteur pour colonne remplie. La détection en hydrocarbure est assurée par un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le mode de fonctionnement de la colonne est de type isotherme, la température de fonctionnement étant ajustée à la volatilité de l'hydrocarbure de départ et les conditions d'élution ont été choisies de façon à minimiser le temps de rétention de l'hydrocarbure. L'avancement de la réaction est déterminée par calcul de la diminution du pic chromatographique correspondant à l'hydrocarbure étudié. Un étalonnage préalable du FID est effectué par analyse de solutions de toluène dans l'heptane de concentrations variables.

Il n'est pas possible d'accéder, avec un FID, à la concentration en produit de combustion (monoxyde et dioxyde de carbone, eau). Cependant la teneur en hydrocarbure très faible, la forte pression partielle en oxygène et le type de catalyseur utilisé (platine/alumine à teneur élevée en Pt) sont fortement défavorables à la formation de monoxyde de carbone. Par ailleurs, si du monoxyde de carbone se formait au cours du test, son oxydation en dioxyde de carbone serait très facile en raison des conditions de test. On supposera donc dans la suite que les produits de combustion totale sont uniquement CO_2 et H_2O .

Figure 4 : Schéma simplifié de montage du test d'oxydation standard



Le calcul de la conversion exprime le rapport entre le nombre de moles d'hydrocarbures dans l'effluent du réacteur à une température donnée et le nombre de mole d'hydrocarbure contenue dans la phase gaz à la sortie du vaporiseur (habituellement ajustée à un équivalent de 1500 ppmC). Dans le cas de la formation de produits intermédiaires, leur sélectivité de formation s'exprime comme étant le rapport entre le nombre de moles de produit intermédiaire concerné et le nombre de moles de composé de départ transformées à une température donnée.

IV.1.C Identification et quantification d'intermédiaires :

Dans certains cas, des hydrocarbures ont été formés intermédiairement au cours de la conversion de l'hydrocarbure de départ. Ainsi, plusieurs pics assez bien résolus ont été clairement obtenus. Dans ce cas des piégeages des effluents du réacteur, à l'aide d'une ampoule à gaz refroidie dans la carboglace (-80°C), ont pu être réalisés. Le contenu des ampoules de prélèvement a ensuite été analysé par couplage chromatographie phase gazeuse / spectrométrie de masse (GC/MS) sur un appareil possédant la même colonne chromatographique et dans des conditions d'élution très proches de l'analyse en ligne. Les pics les plus intenses obtenus par GC/MS et leur attribution après analyse des spectres de masse ont été ensuite reliés aux pics obtenus sur les chromatogrammes de départ.

La quantification des produits intermédiaires a donc été effectuée *a posteriori* à partir de l'analyse chromatographique en ligne après identification des pics inconnus par spectrométrie de masse.

Le piégeage a été effectué dans tous les cas à une température de test correspondant à la formation du maximum de pics sur le chromatogramme de l'analyse en ligne. En général on a procédé à une accumulation durant au moins deux heures afin de maximiser la quantité de produits piégés.

IV.2. Oxydation en température programmée sur mélange mécanique hydrocarbure - catalyseur :

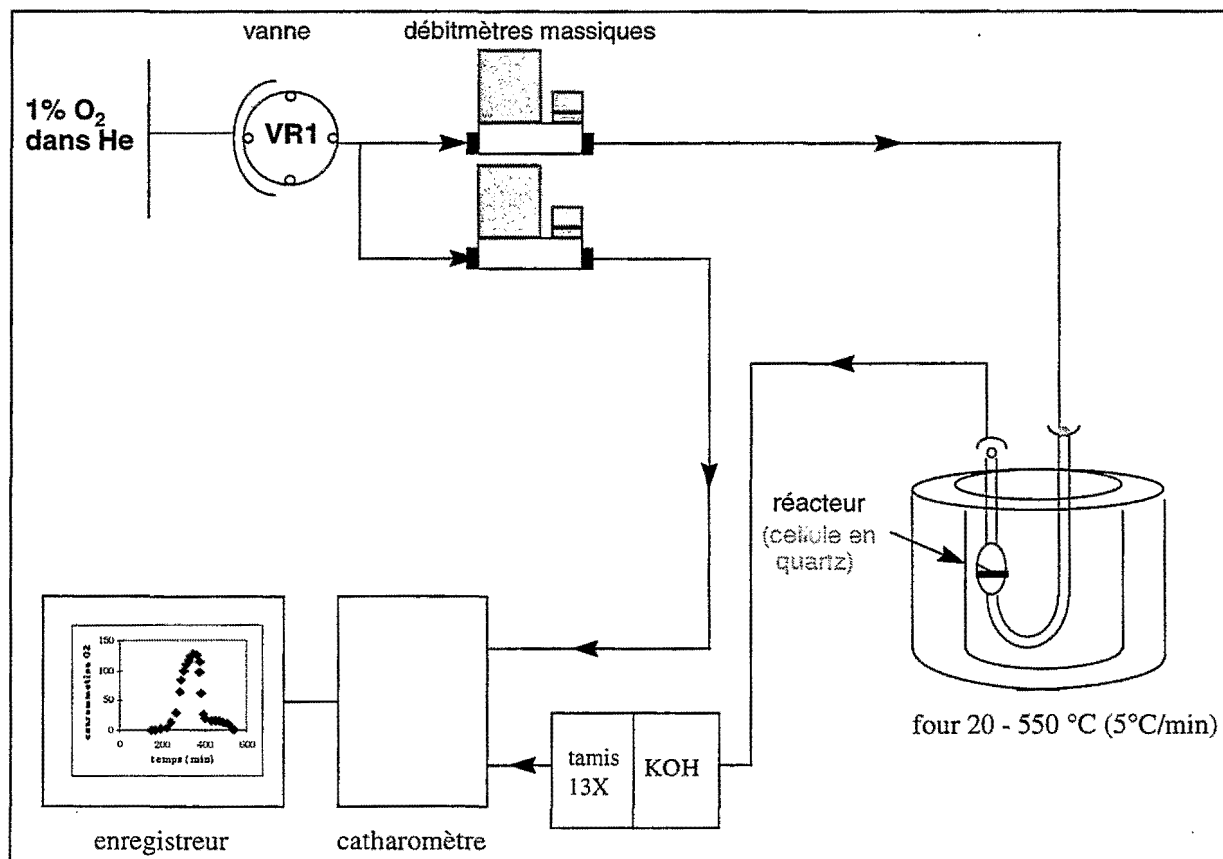
Le catalyseur utilisé dans cette étude est un catalyseur 0,55 %Pt/alumine broyé à une granulométrie inférieure à $50\ \mu\text{m}$. Il est mélangé mécaniquement à l'aide d'un broyeur à agitation avec l'hydrocarbure solide à raison de 0,133 mmol d'hydrocarbure pour 2 g de poudre de catalyseur (ce rapport correspond à 2% poids ou 40 mg de coronène dans 2 g de catalyseur).

Le bâti de test qui a été utilisé sert habituellement à l'étude de l'oxydation de suies Diesel en mélange mécanique avec des formulations catalytiques variées (figure 5). On a donc

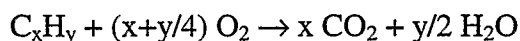
repris les conditions opératoires standard de ce test. Le principe de ce test est d'oxyder les suies ou dans notre cas l'hydrocarbure par un mélange 1% O₂ dans l'hélium en montée de température programmée. Le bâti est constitué d'une cellule en quartz placée dans un four dans laquelle on fait passer un courant d'oxygène à 1% dans l'hélium. (mélange Air Liquide). On balaie une gamme de température comprise entre l'ambiante et 550°C à 5°C/min. Un catharomètre permet d'accéder à tout moment à la concentration en oxygène dans l'effluent réacteur. Le catharomètre est maintenu à l'équilibre avant le début d'un test (c.-à-d. avant le démarrage du test). Une des voies du détecteur est constamment balayée par le mélange oxydant à 1% d'oxygène dans l'hélium, l'autre voie étant balayée par l'effluent du réacteur. Lorsque la température de début d'oxydation de l'hydrocarbure est atteinte, la teneur en oxygène sur la voie provenant du réacteur diminue ce qui déséquilibre le catharomètre. On peut donc tracer le signal correspondant à la teneur en oxygène dans l'effluent réacteur, ce qui par intégration permet d'accéder à la teneur en oxygène consommé par la réaction d'oxydation. Afin d'éviter toute interférence sur le catharomètre, les produits de combustion (CO₂, H₂O) et les molécules d'hydrocarbures n'ayant pas réagi sont piégés avant le passage sur le détecteur (tamis moléculaire + potasse).

La quantité de mélange introduite dans la cellule en quartz est de 100 mg et le débit en gaz oxydant est de 20 ml/min, contrôlé à l'aide de débitmètres massiques.

Figure 5 : Schéma de principe du test d'oxydation en température programmée



A partir de la consommation d'oxygène au cours du test, on accède à la conversion en hydrocarbure en supposant une conversion de l'hydrocarbure (C_xH_y) en produits d'oxydation totale selon la réaction stoechiométrique suivante :



La connaissance du nombre de moles d'hydrocarbures introduites dans le réacteur en début de test permet de connaître la quantité d'oxygène théorique nécessaire à l'oxydation de la totalité de l'hydrocarbure. En pratique, une partie de l'hydrocarbure se vaporise avant d'être oxydé ce qui entraîne que seule une partie de l'oxygène nécessaire est réellement consommé.

La conversion en hydrocarbure est obtenue indirectement à partir de la consommation en oxygène qui est le seul réactif analysé au cours du test.

IV.3. Oxydation sur monolithe de mélanges binaires d'hydrocarbures sur micro-unité de test catalytique :

IV.3.A. Préparation du catalyseur :

Le catalyseur utilisé est une carotte, de 10 cm de longueur, taillée dans un monolithe cylindrique de cordiérite (400 canaux / inch² soit 62 canaux/cm²) et de volume 53 cm³ sur laquelle est enduit un mélange :

- 85% d'alumine gamma *Rhodia* type SCM 99XT
- 15% de gel d'alumine (oxyhydroxyde d'aluminium ou boehmite) de chez *Condea* type Disperal.

Ce dernier sert de liant pour favoriser l'accrochage de l'alumine sur le support céramique. Après calcination sous air à 550°C pendant 4h, le monolithe est imprégné à sec avec une solution de diamminodinitroplatine (IV). La charge en alumine sur le monolithe cordiérite de départ est de 116g/l et le dépôt de platine est de 27g/ft³ (0,95 g/l) soit une teneur massique en platine, par rapport à l'alumine, de 1% poids (fluorescence X). Après séchage sous air, une nuit à 120°C, le monolithe est réduit sous 100 l/h d'H₂ pur, à 500°C pendant 1 heure après une rampe de montée en température de 10°C/min. Le monolithe ainsi préparé est référencé MNL106.

IV.3.B. Conditions opératoires :

Les conditions de test sont précisées dans le tableau 1. Les concentrations correspondent à des valeurs proches de celles que l'on rencontre dans un gaz d'échappement Diesel.

Avant de subir une série de tests, la carotte de monolithe subit un prétraitement d'activation (2h, 600°C, rampe 5°C/min) avec un mélange réactionnel dont les caractéristiques sont proches de celles du test d'activité.

Tableau 5 : Conditions de prétraitement et de test standard sur micro-unité :

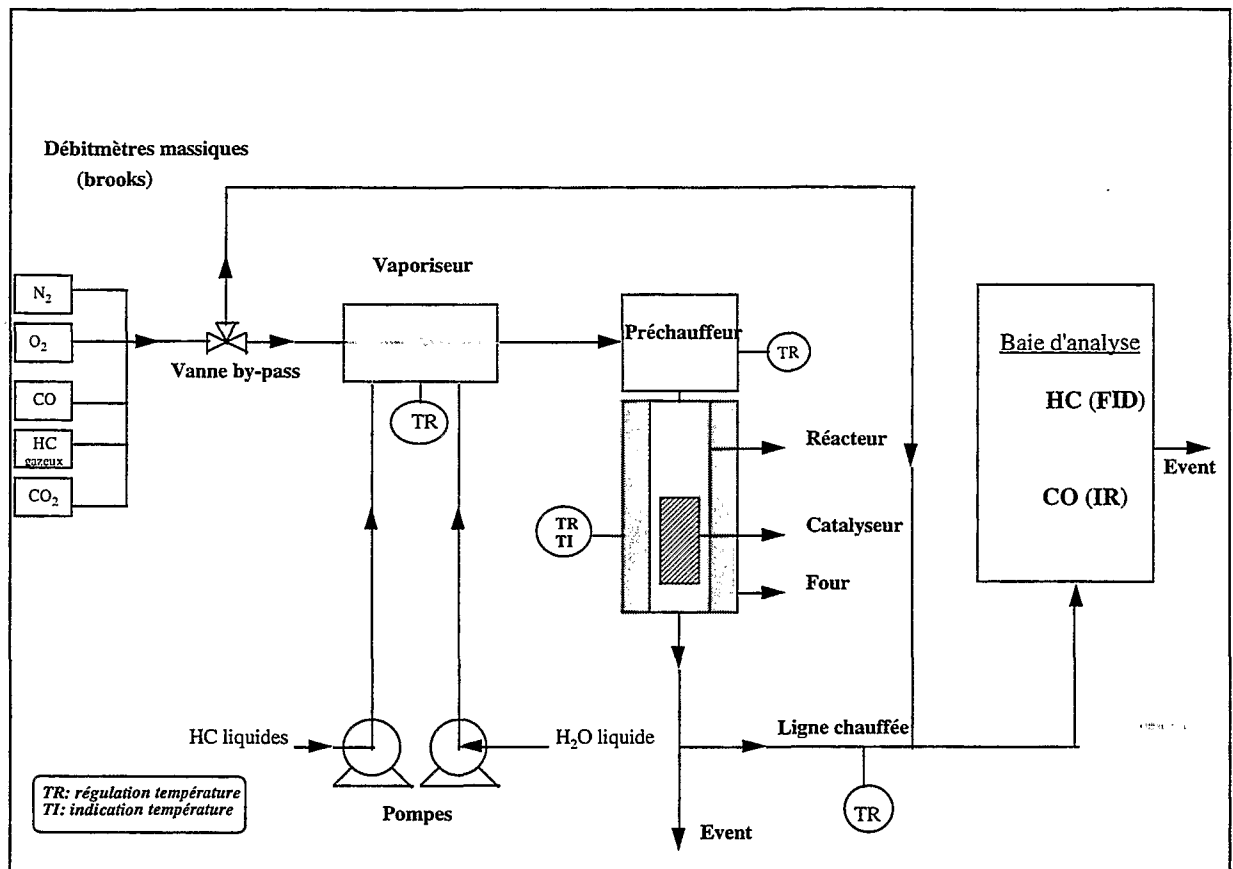
| <i>Composé</i> | <i>Test d'activation Concentration volumique</i> | <i>Test d'activité Concentration volumique</i> |
|--|---|--|
| Hydrocarbure(s) | 1500 ppmC propane | 15 à 1500 ppmC HC lourd |
| CO | 500 ppm | 500 ppm |
| NO | 900 ppm | non |
| CO ₂ | 5% | 5% |
| H ₂ O | 6% | 6% |
| O ₂ | 11% | 11% |
| N ₂ | 78% | 78% |
| Vitesse de montée et palier de température | 120-600°C, 10°C/min, palier 2h A 600°C arrêt four et HC puis descente en température sous débit N ₂ jusque 120°C | 120-400°C, 5°C/min, pas de palier A 400°C arrêt four et HC puis descente en température sous débit N ₂ jusque 120°C |

L'objectif du prétraitement est de faire travailler le catalyseur dans des conditions plus sévères de température que par la suite. De la sorte on est assuré que le frittage de la phase active qui en découle n'évoluera plus par la suite lors des tests en présence d'hydrocarbure(s) lourd(s).

Le débit total de gaz est de 2500 l/h ce qui correspond à une vitesse volumique horaire 50000 h⁻¹.

L'analyse des hydrocarbures est assurée par un analyseur FID en ligne de la société J.U.M., l'analyse du CO est obtenue par un analyseur infra-rouge en ligne UNOR 6N/2.

Figure 6 : Schéma de principe du test d'oxydation sur monolithe sur micro-unité



- [1] Méthode de référence ASTM D4284-92, American Society for Testing & Materials, (1992).
- [2] Brunauer S., Emmett P.H. and Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, (1938), p.309.
- [3] Duneau Ph., Thèse, Paris VI, 1990.
- [4] Guillaume D., Thèse, Paris VI, 1997.
- [5] Knözinger K. and Ratsanamy P., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, **17**(1), (1978), p. 31.
- [6] Tsyganenko A.A., Pozdynakov D.V. and Filiminov V.N., *J. Mol. Struct.*, **29**, (1975), p. 299.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail était d'étudier l'oxydation totale sur catalyseurs à base de Pt supporté, d'hydrocarbures lourds représentatifs de ceux présents dans les gaz d'échappement Diesel.

Dans cette perspective, nous avons mis au point un test d'oxydation pour hydrocarbures lourds afin d'évaluer la réactivité dans les mêmes conditions d'oxydation (pression partielle en hydrocarbure et oxygène, catalyseur, VVH) de plusieurs familles d'hydrocarbures, une étude bibliographique assez complète ayant permis de mettre en évidence un manque cruel de données sur le comportement des hydrocarbures lourds c.-à-d. possédant plus de 5 à 6 atomes de carbone.

Dans un premier temps nous avons étudié une dizaine de familles d'hydrocarbures (n-alcanes, iso-alcanes, alcènes, composés oxygénés, dérivés naphthéniques, mono- et polyaromatiques, etc.) représentant près de 100 molécules différentes, afin d'en étudier la réactivité relative. Il ressort de cette étude que l'oxydabilité intrinsèque des hydrocarbures est très fortement dépendante de la structure chimique (ramification, aromaticité, fonctionnalisation) et beaucoup moins du nombre total d'atomes de carbone. Par ailleurs, nous avons également montré que les propriétés physiques des hydrocarbures les plus lourds semblaient totalement gouvernées par leur volatilité. Ainsi, même si leur oxydabilité intrinsèque, liée à leur structure chimique, est potentiellement élevée, leur oxydation se déroule à une température beaucoup plus élevée que prévue en raison de leur manque de volatilité.

La nature des mécanismes d'oxydation n'a pu être que partiellement abordée, en raison du trop grand nombre d'hydrocarbures testés mais également de la grande difficulté à observer la formation d'espèces oxydées intermédiaires dans les conditions de test qui ont été les nôtres (forte pression partielle en oxygène, très faible pression partielle en hydrocarbure, phase active très sélective vers les produits d'oxydation totale). Cependant, dans certains cas, des intermédiaires en fortes proportions ont pu être observés. Les sélectivités calculées ont permis de proposer quelques ébauches de mécanisme de conversion.

Dans un second temps, nous avons montré, dans un test d'oxydation représentatif du comportement d'un catalyseur d'oxydation Diesel, l'existence de phénomènes d'inhibition particulièrement marqués lors de mélanges binaires d'hydrocarbures. Le comportement très

inhibiteur du 1-méthyl-naphtylène sur sa propre oxydation mais également sur celle d'un second hydrocarbure beaucoup plus oxydable et aussi sur celle du monoxyde de carbone est un des résultats remarquables qui a pu être mis en évidence.

L'influence des propriétés de la phase active Pt a également été abordée et a permis de prouver que le facteur le plus prépondérant est la taille de particule du platine. L'activité par site est d'autant plus grande que la taille des particules est élevée. Une des raisons invoquées est que l'activation de l'oxygène par le platine serait très favorisée sur les grosses particules.

Par ailleurs, une variation de l'acidité du support par dopage au chlore ou au potassium n'influe quasiment pas sur l'oxydation de deux hydrocarbures présentant des propriétés de craquabilité très différentes, ce qui semble réfuter une intervention importante du support dans le mécanisme d'oxydation.

Enfin une dernière partie de ce travail a permis de valider la température de light-off comme un élément fiable de comparaison des hydrocarbures entre eux. Une tentative de corrélation entre cette température et la structure chimique fine des alcanes a été avancée.

A l'issue de ce travail, beaucoup de questions restent encore non résolues, et en particulier une étude cinétique fine de nos résultats aurait certainement permis d'affiner les interprétations que nous avons données à certains phénomènes ou mécanismes. Néanmoins, l'étude de l'oxydation totale d'un aussi grand nombre d'hydrocarbures lourds, **dans les mêmes conditions de test**, demeure à notre connaissance inédite dans la littérature. Ces résultats pourraient être particulièrement utiles aux chercheurs qui tentent de déterminer les lois cinétiques d'épuration des gaz d'échappement automobiles.